

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij geološkog inženjerstva

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE TLA
INDUSTRIJSKE ZONE ISTOČNOG DIJELA GRADA ZAGREBA

Diplomski rad

Jelena Trebeš
GI 268

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE TLA
INDUSTRIJSKE ZONE ISTOČNOG DIJELA GRADA ZAGREBA

Diplomski rad

Jelena Trebeš

GI 268

Zagreb, 2017.

Sveučilište u Zagrebu
Diplomski rad

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE TLA INDUSTRIJSKE ZONE
ISTOČNOG DIJELA GRADA ZAGREBA

JELENA TREBEŠ

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine

Pierottijeva 6, 10 002 Zagreb

Sažetak

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada bio je odrediti mineraloške i geokemijske karakteristike tala industrijske zone istočnog dijela Grada Zagreba - Žitnjak u svrhu boljeg razumijevanja distribucije mineralnih faza i elemenata na navedenom području. Uzorci tla, su prikupljeni s 8 različitih lokacija od kojih je na jednoj načinjen vertikalni profil dubine do 80 cm. Na prikupljenim uzorcima izvršena su brojna laboratorijska istraživanja koja su uključivala određivanje boje, vrijednosti pH i električne provodljivosti, udjela CaCO_3 , selektivno otapanje karbonata, selektivno otapanje organske tvari, granulometrijsku analizu, pripremu i obradu uzoraka pomoću ditionit citrat bikarbonata (DCB-a), sekvencijsku ekstrakcijsku analizu (BCR), atomsku apsorpcijsku spektroskopiju (AAS), određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC) i rendgensku difrakcijsku analizu (XRD). Utvrdilo se da Cr, Ni i Cd prelaze MDK stoga predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš.

Ključne riječi: teški metali, mineraloške značajke aluvijalnog tla, industrijska onečišćenja

Diplomski rad sadrži: 85 stranica, 24 tablica, 60 slika i 2 priloga.

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić RGNF

Ocjenjivači: 1. Doc. Dr. sc. Stanko Ružičić, RGNF
2. Dr. sc. Goran Durn, Akademik, RGNF
3. Dr. sc. Ivan Sondi, redoviti profesor, RGNF

Datum obrane: 17. studeni 2017.

University of Zagreb
Faculty of mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SOIL FROM THE INDUSTRIAL ZONE IN THE EASTERN PART OF ZAGREB

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of mineralogy, petrology and mineral raw materials
Pierottijeva 6, 10 002 Zagreb

Abstract

The main goal of the research in this thesis was to determine mineralogical and geochemical characteristics of soil from the industrial zone in the eastern part of Zagreb– Žitnjak, in order to better understand the distribution of mineral phases and elements in the specified area. Soil samples were collected from 8 different locations, of which one is made of a vertical profile of depth up to 80 cm. Numerous laboratory studies have been performed on the samples collected, including determination of colour, pH value and electrical conductivity, CaCO_3 content, selective dissolution of carbonates, selective dissolution of organic matter, granulometric analysis, preparation and processing of samples using dithionite citrate bicarbonate (DCB), sequential extraction analysis (BCR), atomic absorption spectroscopy (AAS), cation exchange capacity (CEC) and X-ray diffraction analysis (XRD). It was found that Cr, Ni and Cd exceeded MDK and therefore represent potential environmental hazards.

Keywords: heavy metals, mineralogical characteristics of alluvial soil, industrial contamination

Thesis contains: 85 pages, 24 tables, 60 figures, 2 enclosure

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD

Reviewers: 1. Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD
2. Academician Goran Durn,
3. Full Professor Ivan Sondi, PhD

Date of defense: November 27th, 2017., University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Opis istražnog područja	2
2.1. Lokacija istraživanog područja.....	3
2.2. Geološke značajke	6
2.4. Pedološke značajke.....	10
2.5. Onečišćenje istražnog područja	12
3. Metode istraživanja.....	14
3.1. Terenska istraživanja	14
3.2.1. Određivanje boje pomoću Munsell-ovog atlasa boja	17
3.2.2. Određivanje gubitka mase sušenjem	18
3.2.3. Određivanje kiselosti tla (pH).....	18
3.2.4. Određivanje električne vodljivosti tla (EC).....	19
3.2.5. Kalcimetrija	20
3.2.6. Granulometrijska analiza	22
3.2.7. Selektivno otapanje karbonata.....	24
3.2.8. Otapanje organske materije	25
3.2.9. Uklanjanje Fe/Mn oksida i hidroksida pomoću DCB-a	25
3.2.10. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)	27
3.2.11. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC).....	31
3.2.12. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS).....	32
3.2.13. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XDR)	35
4. Rezultati istraživanja	37
4.1. Određivanje boje pomoću Munsell-ovog atlasa boja	37
4.2. Određivanje kiselosti tla (pH)	38
4.3. Određivanje električne vodljivosti tla (EC).....	39
4.4. Kalcimetrija	40
4.5. Granulometrijski sastav tla	41
4.6. Selektivno otapanje karbonata.....	45

4.7. Rezultati željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije (DCB)	46
4.8. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize	48
4.9. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene (CEC)	57
4.10. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prah... ..	58
5. Diskusija	69
5.1. Analiza po elementima	71
6. Zaključak	84
7. Reference	86

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Nadmorska visina i nagib terena na području Grada Zagreba (Malus, 2014.) .	2
Slika 2-2. Lokacija istražnog područja	3
(https://ispu.mgipu.hr/ ; https://geoportal.zagreb.hr/karta , www.google.com/earth/)	3
Slika 2-3. Prikaz lokacije istraživanja u odnosu na obližnje zone sanitarne zaštite (Malus, 2014)	4
Slika 2-4. Neregistrirana odlagališta otpada na istražnoj lokaciji (A - lokacija uzorkovanja uzorka 5728, B - lokacija uzorkovanja uzorka 5733, C-F - velike količine elektroničkog i građevinskog otpada) (foto: Trebeš, 2016).....	5
Slika 2-5. Geološka karta istražnog područja (Bačani i Šparica, 2001)	6
Slika 2-6. Shematski prikaz zagrebačkog vodonosnog sustava (Posavec, 2006).....	7
Slika 2-7. Karta ekvipotencijala visokih voda (Bosanac, 2012).....	9
Slika 2-8. Karta ekvipotencijala niskih voda (Bosanac, 2012).....	9
Slika 2-9. Isječak pedološke karte unutar zagrebačkog vodonosnika (Bogunović i dr. 1996, preuzeto iz: Ružičić, 2013)	10
Slika 2.10. A- Lokacije divljih odlagališta u priljevnim područjima crpilišta na području Grada Zagreba i okolici iz 2010. godine, B- Lokacije industrijskih pogona i obrtničkih radionica kao onečišćivala zagrebačkog vodonosnika iz 2010. godine (Bačani i dr., 2010).....	12
Slika 2.11. Konceptualni model onečišćenja zagrebačkog vodonosnika (modificirano prema: Nakić i dr., 2013).....	13
Slika 3-1. Karta uzorkovanja istražnog područja (Izvor: www.google.com/Maps/).....	14
Slika 3-2. Prikaz uzorkovanog profila (foto: Trebeš, 2016).....	15
Slika 3-3. Prikaz stanja na terenu prilikom uzorkovanja (A-podzemna voda na površini terena; B-podzemna voda na dubini od 5 cm; C- gust biljni pokrivač; D-ilegalno zatrpan građevinski otpad; E-ilegalno odlagalište kućnog otpada; F-ilegalno odlagalište građevinskog otpada) (foto: Trebeš, 2016).....	15
Slika 3-4. Sušenje uzoraka na sobnoj temperaturi (foto: Trebeš, 2016).....	16
Slika 3-5. Munsell-ov sistem određivanja boja (Modificirano prema: Landa i dr., 2005)	18
Slika 3-6. Princip mjerenja pH metrom.....	19
Slika 3-7. Scheibler-ov kalcimetar (foto: Trebeš, 2016)	20
Slika 3-8. Raspored sita za granulometriju (foto: Trebeš, 2017).....	22
Slika 3-9. Odvojene frakcije nakon sijanja (foto: Trebeš, 2017).....	23

Slika 3-10. A) Cilindri sa zamučenom suspenzijom neposredno nakon pripreme; B) Uparavanje vode iz pipetirane suspenzije; C) Cilindri sa suspenzijem nakon 48h; D) Cilindri sa suspenzijom nakon što je iz njih izvučena sva glinovita frakcija (foto: Trebeš, 2017).....	24
Slika 3-11. A-Otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera na 80 °C; B– Otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera pomoću magnetne mješalice (foto: Trebeš, 2017)	25
Slika 3-12. Koraci uklanjanja Fe/Mn oksida i hidroksida pomoću DCB-a (A-kivete u vodenoj kupelji, B-gubitak boje uzorka, C-hlađenje uzorka prije centrifuge, D-filtriranje) (foto: Trebeš, 2017)	27
Slika 3-13. Postupak sekvencijske ekstrakcijske analize (A- priprema uzorka s kiselinom, B- priprema kiveta za mućkanje, C- mućkanje otopine, D- filtriranje) (foto: Trebeš, 2017).....	30
Slika 3-14. A- Vakum pumpa, kao pomoć za brže filtriranje, B- Mjerenje CEC-a pomoću amonijeve ion–selektivne elektrode (foto: Trebeš, 2017)	31
Slika 3-15. Elementi koji se određuju atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (prikazani su ljubičastom bojom) (Ma i Gonzales, 1977)	33
Slika 3-16. Pojednostavljeni prikaz AAS (modificirano prema Agilent’s Chemical Analysis Group, 2011, preuzeto iz Tumara, 2016).....	34
Slika 3-17. PerkinElmer AAnalyst 700 apsorpcijski spektrometar (Prša, 2011)	35
Slika 3-18 . Shema snimanja difrakcijske slike pomoću difraktometra za prah: I – izvor zračenja, R – radijus goniometra, O – os goniometra, U – uzorak, M – grafitni monokromator, B – brojač, B1 – brojač u položaju $2\theta = 0^\circ$ (Slovenec, 2011)	36
Slika 4-1. Distribucija pH vrijednosti po uzorcima.....	38
Slika 4-2. Dijagram laboratorijskih rezultata električne vodljivosti za ispitane uzorke..	39
Slika 4-3. Dijagram laboratorijskih rezultata električne provodljivosti za profil.....	40
Slika 4-4. Granulometrijska raspodjela uzoraka po frakcijama	41
Slika 4-5. Trokomponentni dijagram klasifikacije sedimenata na temelju odnosa zastupljenosti gline, silta (praha) i pijeska (Shepard, 1954).....	43
Slika 4-6. Trokomponentni dijagram za određivanje teksture tla prema kriterijima američke klasifikacije tla (Osnovne klase, Soil survey Staff, 1951; preuzeto iz: Sraka, 2015).....	43
Slika 4-7. Distribucija ditionit topivog Fe	46
Slika 4-8. Distribucija ditionit topivog Mn	46
Slika 4-9. Distribucija ditionit topivog Fe i Mn	47
Slika 4-10. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg) u frakcijama uzoraka	48

Slika 4-11. Raspodjela koncentracije Fe (mg/kg) u frakcijama uzoraka.....	49
Slika 4-12. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg) u frakcijama uzoraka	50
Slika 4-13. Raspodjela koncentracije Pb (mg/kg) po frakcijama	51
Slika 4-14. Raspodjela koncentracije Mn (mg/kg) u frakcijama uzoraka	52
Slika 4-15. Raspodjela koncentracije Co (mg/kg) u frakcijama uzoraka	53
Slika 4-16. Raspodjela koncentracije Cd (mg/kg) u frakcijama uzoraka	54
Slika 4-17. Raspodjela koncentracije Cr (mg/kg) u frakcijama uzoraka.....	55
Slika 4-18. Raspodjela koncentracije Ni (mg/kg) u frakcijama uzoraka.....	56
Slika 4-19. Raspodjela vrijednosti kapaciteta kationske izmjene po uzorcima.....	57
Slika 4-20. Difrakcijske slike originalnih uzoraka frakcije 5728-5788, bez profila	59
Slika 4-21. Difrakcijske slike originalnih uzoraka frakcije 5737-5734 (profil)	60
Slika 4-22. Difrakcijske slike glinovite frakcije 5737-5734.....	61
Slika 4-23. Difrakcijske slike uzorka 5737	62
Slika 5-1. Usporedba koncentracije Cu (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s MDK iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14).....	73
Slika 5-2. Koncentracije Fe (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom	74
Slika 5-3. Usporedba koncentracije Cu (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s MDK iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14).....	75
Slika 5-4. Usporedba koncentracije Pb (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14).....	77
Slika 5-5. Koncentracije Mn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom	78
Slika 5-6. Koncentracije Co (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom	79
Slika 5-8. Usporedba koncentracije Cr (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14).....	81
Slika 5-8. Usporedba koncentracije Cr (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14).....	83

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Pedokartografske jedinice i njihova zastupljenost na području zagrebačkog vodonosnika (Ružičić, 2013).....	11
Tablica 3-1. Laboratorijski i terenski brojevi uzoraka	16
Tablica 3-2. Klasifikacija i nomenklatura na temelju veličine zrna prema Wentworthu (Tišljar, 2004).	22
Tablica 4-1. Rezultati određivanja boje pomoću Munsell tablica	37
Tablica 4-2. pH vrijednosti za ispitivane uzorke	38
Tablica 4-3. Rezultati električne vodljivosti za ispitane uzorke.....	39
Tablica 4-4. Udio CaCO_3 dobiven kalcimetrijom	40
Tablica 4-5. Granulometrijska raspodjela uzoraka po frakcijama.....	42
Tablica 4-6. Nomenklatura tla po uzorcima	44
Tablica 4-7. Udio karbonata po uzorcima	45
Tablica 4-8. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg) u frakcijama uzoraka	48
Tablica 4-9. Raspodjela koncentracije Fe (mg/kg) u frakcijama uzoraka.....	49
Tablica 4-10. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg) u frakcijama uzoraka	50
Tablica 4-11. Raspodjela koncentracije Pb (mg/kg) u frakcijama uzoraka.....	51
Tablica 4-12. Raspodjela koncentracije Mn (mg/kg) u frakcijama uzoraka	52
Tablica 4-13. Raspodjela koncentracije Co (mg/kg) u frakcijama uzoraka	53
Tablica 4-14. Raspodjela koncentracije Cd (mg/kg) u frakcijama uzoraka	54
Tablica 4-15. Raspodjela koncentracije Cr (mg/kg) u frakcijama uzoraka.....	55
Tablica 4-16. Raspodjela koncentracije Ni (mg/kg) u frakcijama uzoraka.....	56
Tablica 4-17. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima.....	66
Tablica 4-18. Rezultati analize mineralnog sastava na netopivom ostatku.....	67
Tablica 4-19. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije ($< 2 \mu\text{m}$) na originalnom uzorku	68
Tablica 4-20. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije ($< 2 \mu\text{m}$) na neotopivom ostatku	68
Tablica 5-1. MDK vrijednosti za poljoprivredna zemljišta (NN 09/14)	71

1. Uvod

Žitnjak je smješten na rubnom, istočnom dijelu Grada Zagreba i kao takav predstavlja najveću i najstariju industrijsku zonu Zagreba. U neposrednoj blizini nalaze se 3 vodocrpilišta Sašnjak, Žitnjak i Ivanja Reka, velik broj industrijskih postrojenja te ilegalnih odlagališta otpada. Osim navedenog u blizini same lokacije istraživanja nalazi se pogon za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba (ZOV), niz poljoprivrednih zemljišta, nekoliko ilegalnih odlagališta otpada te nesanirana industrijska postrojenja izvan pogona.

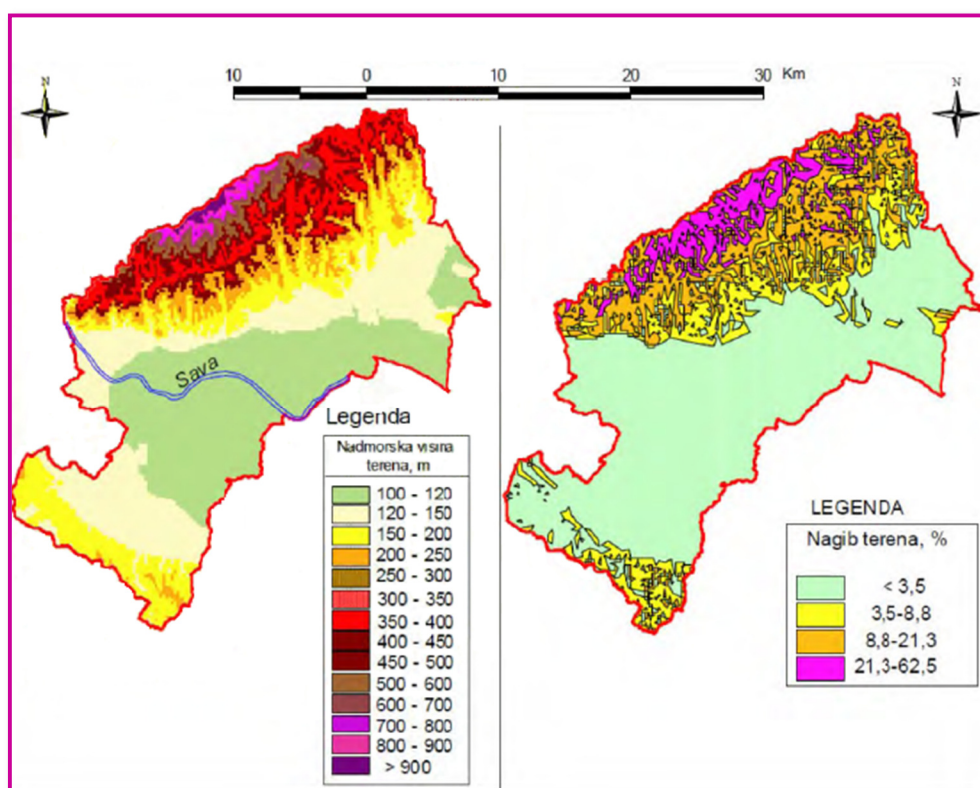
U ovom diplomskom radu prikazana su terenska i laboratorijska istraživanja provedena na 12 uzoraka s 8 različitih lokacija u neposrednoj blizini ZOV-a.

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti mineraloške i geokemijske karakteristike tala u svrhu boljeg razumijevanja distribucije mineralnih faza i elemenata. Na uzorkovanim uzorcima provedene su sljedeće analize: boja pomoću Munsell tablice; vrijednost pH; električna provodljivost (EC); udio CaCO_3 metodom kalcimetrije, veličina čestica uzorka granulometrijom; selektivno otapanje karbonata, selektivno otapanje organske materije, priprema i obrada uzoraka pomoću ditionit citrat bikarbonata (DCB-a), sekvencijska ekstrakcijska analiza (određivanje koncentracije bakra, cinka, kadmija, kroma, mangana, kobalta, nikla, olova i željeza u četiri frakcije: karbonatnoj, frakciji Fe-Mn oksida i hidroksida, organsko-sulfidnoj tj. reduktivnoj i rezidualnoj frakciji), kapacitet kationske zamjene (CEC); atomska apsorpcijska spektroskopija te rendgenska difrakcijska analiza (*engl. X-ray powder diffraction; XRD*). Pomoću dobivenih rezultata za elemente koji se smatraju potencijalno štetnima (bakar, cink, kadmij, krom, nikal, olovo) rađena je usporedba s relevantnim Pravilnikom koje će ukazati jesu li istraživani uzorci tla onečišćeni i u kojoj mjeri. Sva navedena laboratorijska istraživanja provedena su na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu.

2. Opis istražnog područja

Grad Zagreb je glavni, a ujedno i najveći grad Republike Hrvatske. Prema Državnom zavodu za statistiku u 2011. godini u Zagrebu živi 792 875 stanovnika.

Grad Zagreb nalazi se između Samoborskog gorja na zapadu, Medvednice na sjeveru te Vukomeričkih gorica na jugu. Leži na obali rijeke Save, a drugi dio područja čine brežuljci i brda na južnim padinama Medvednice. U cjelini na istraživanom području prevladava dolinski reljef (Slika 2-1). Nalazi se na jugozapadnom kutu Panonske nizine, između alpske, dinarske, jadranske i panonske regije.

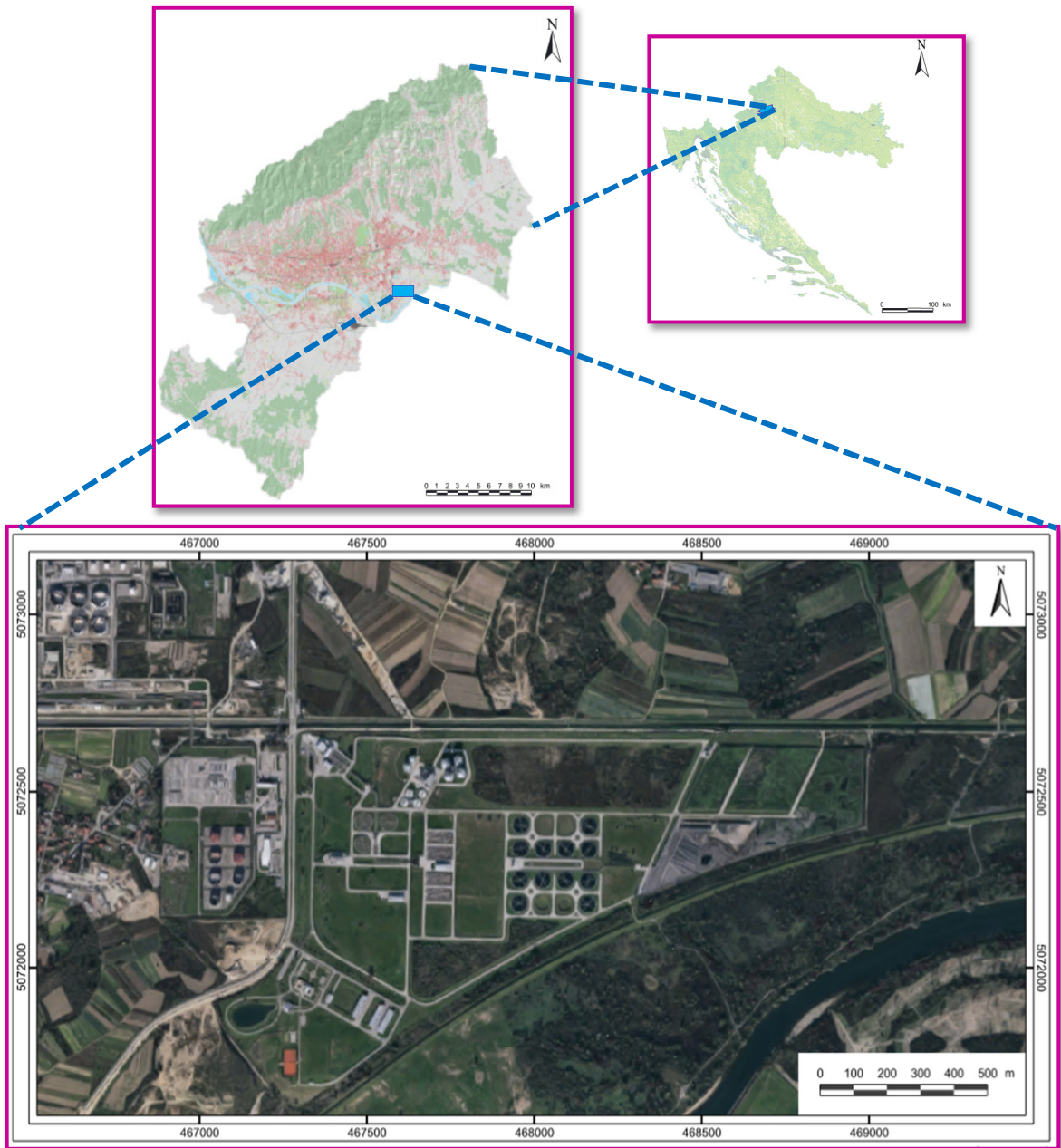


Slika 2-1. Nadmorska visina i nagib terena na području Grada Zagreba (Malus, 2014.)

Ukupna površina Grada Zagreba iznosi 642,35 km², što čini 1,13% ukupne površine Republike Hrvatske. Samostalna je jedinstvena teritorijalna i upravna jedinica sa statusom županije, a graniči sa Zagrebačkom i Krapinsko-zagorskom županijom (Malus, 2014).

2.1. Lokacija istraživanog područja

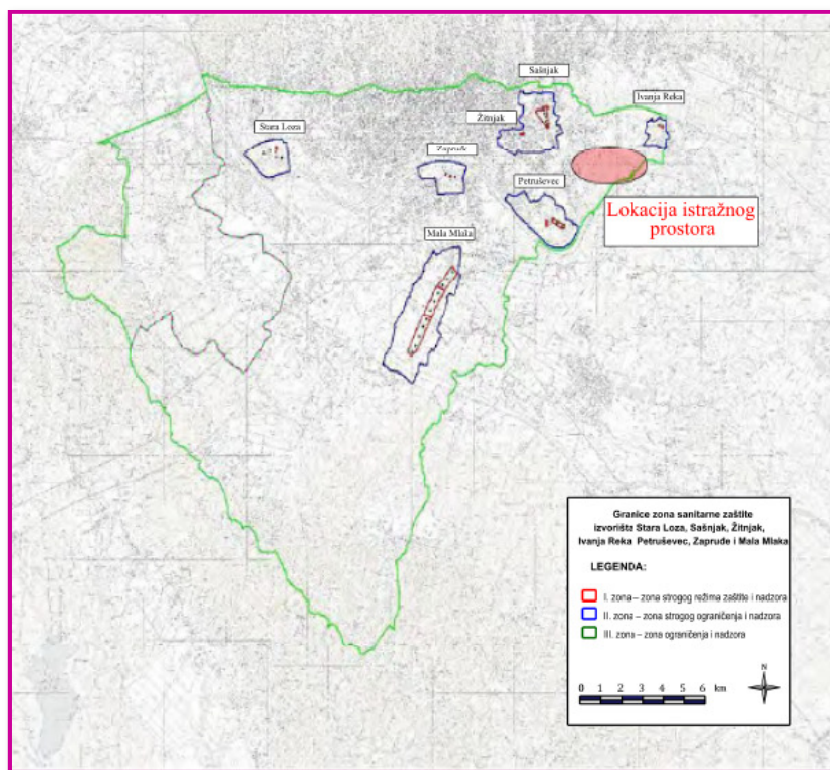
Lokacija istraživanog područja nalazi se na jugoistočnom dijelu grada Zagreba, na lijevoj obali rijeke Save u gradskoj četvrti Žitnjak-istok. To područje pripada aluvijalnom dijelu rijeke Save. Pripada nizinskom dijelu s nagibom terena $< 3,5\%$. Nadmorska visina na istražnom prostoru se kreće oko 105 m n. m (Slika 2-2).



Slika 2-2. Lokacija istražnog područja

(<https://ispu.mgipu.hr/>; <https://geoportal.zagreb.hr/karta>, www.google.com/earth/)

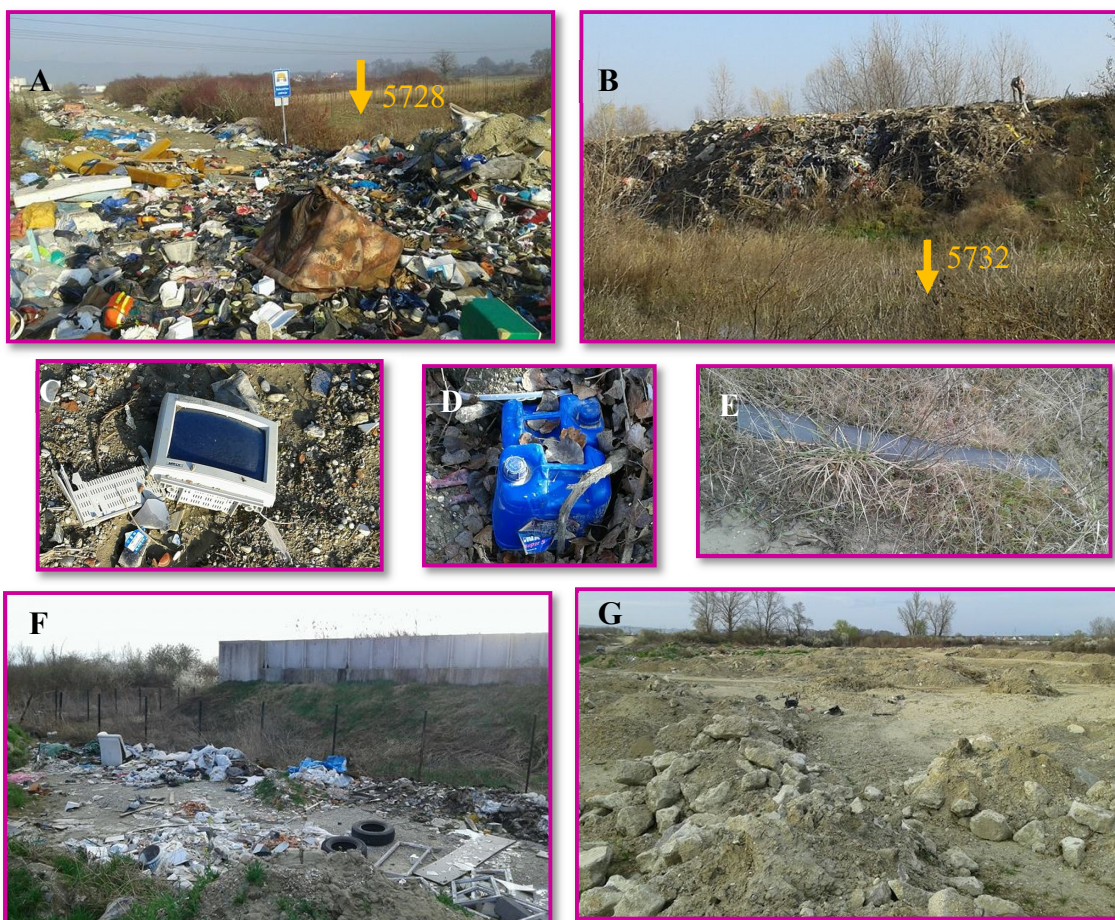
Lokacija istraživanja se nalazi unutar III. zone sanitarne zaštite (zona ograničenja i kontrole). U neposrednoj se blizini nalaze tri vodocrpilišta s definiranim granicama I. i II. Zone sanitarne zaštite (Slika 2-3).



Slika 2-3. Prikaz lokacije istraživanja u odnosu na obližnje zone sanitarne zaštite (Malus, 2014)

Sjeveroistočno se nalazi vodocrpilište Ivanja Reka, sjeverozapadno Sašnjak i Žitnjak, dok se jugozapadno nalazi vodocrpilište Petruševac. Uzorkovanje se vršilo uz postrojenje za pročišćenje vode - Zagrebačke otpadne vode (Slika 2-2).

U blizini je službeno zabilježeno 1 divlje odlagalište građevinskog otpada, međutim na terenu je uočeno nekoliko neregistriranih odlagališta u neposrednoj blizini i na području samog vodozahvatnog područja (Slika 2-4), osim toga na tom je području 49 industrijskih postrojenja, obrtničkih radionica i skladišta (Bačani i Posavec, 2014).



Slika 2-4. Neregistrirana odlagališta otpada na istražnoj lokaciji (A - lokacija uzorkovanja uzorka 5728, B - lokacija uzorkovanja uzorka 5732, C-F - velike količine elektroničkog i građevinskog otpada) (foto: Trebeš, 2016)

Klima

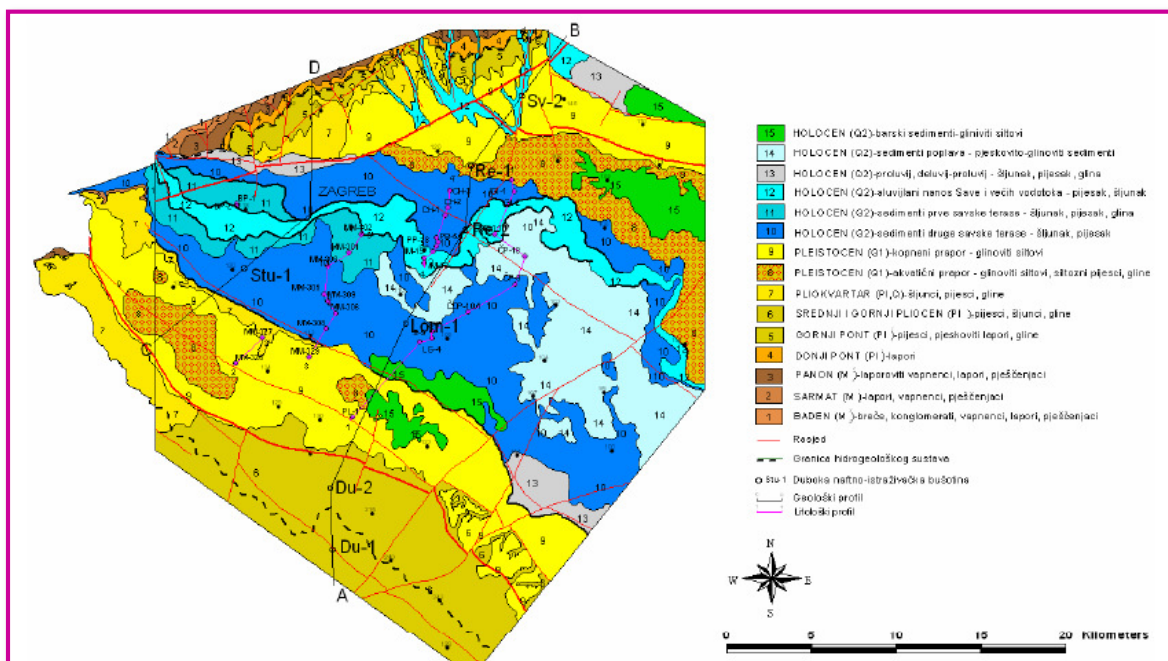
Klima istražnog područja pripada umjerenoj kontinentalnoj klimi (cfbwx prema Köppenovoj klasifikaciji klime, odnosno humidnoj klimi prema Thornthwaiteovoj klasifikaciji) s četiri odvojena godišnja doba. Srednja godišnja temperatura na meteorološkoj postaji Zagreb-Maksimir, prema DHMZ-u, iznosi 11 °C. Srednja mjesečna temperatura doseže maksimum u srpnju (21,6 °C), a minimum svoje vrijednosti u siječnju (0 °C). Područje grada Zagreba ima manje od 40 dana sa snježnim pokrivačem. Maksimalna visina snijega u gradu i nizinskim predjelima je 50-80 cm, a na Medvednici više od 100 cm (90 dana sa snijegom). Dominantna strujanja zraka su iz smjerova NE i WSW.

Oborine

Srednja godišnja količina oborina izračunata u periodu od 1981.-2011. godine prema DHMZ-u iznosi 923 mm/god. Najmanja količina oborina je registrirana 1991. godine (540 mm/god), a najviša 2010. godine (1147,5 mm/god). Godišnji hod pokazuje dva maksimuma: jedan u rano ljeto (kontinentalni utjecaj), drugi u jesen (marinski utjecaj). Općenito, količina padalina opada od zapada prema istoku, a najmanja količina padalina zabilježena je u veljači. Vlaga zraka na području grada Zagreba kreće se, u prosjeku, od 60-70%.

2.2. Geološke značajke

Istražno područje nalazi se u području aluvijalnog nanosa rijeke Save (Slika 2-5) te je dominantno građeno od nekonsolidiranih kvartarnih sedimenata (pijesci, šljunci, prahovi/prahovite gline) koji su uglavnom taloženi tijekom pleistocena i holocena (Velić i Durn,1993).



Slika 2-5. Geološka karta istražnog područja (Bačani i Šparica, 2001)

Pleistocen

Za vrijeme srednjeg i gornjeg pleistocena prostor je bio prekriven jezerima i močvarama dok su gorja, Medvednica, Marijagorička brda te Žumberačko gorje bili podložni intenzivnoj eroziji i denudaciji. Rastrošeni materijal, pretežito siliciklastičnog sastava (pijesci, prahovi, gline, leće šljunaka) odlagan je vodotocima u jezera i močvare (Velić i Saftić, 1991).

Holocen

Tijekom holocena rijeka Sava formira svoj tok i započinje donos materijala, pretežito karbonatnog sastava, iz alpskog područja (Velić i Durn, 1993). Donos materijala se odvijao različitim intenzitetom uzrokovan jakim klimatskim promjenama. Tijekom toplijih i vlažnijih razdoblja donos materijala bio je intenzivniji nego u suhim i hladnijim razdobljima. Osim klimatskih promjena na procese taloženja značajno utječu i tektonski pokreti koji su na ovom prostoru prisutni sve do recentnog doba. Posljedica takvih uvjeta taloženja je izrazita heterogenost i anizotropija (Velić i dr.,1999). Prema Blašković i Dragičević (1989) na temelju litoloških podataka izdvojena su tri litofacijesa: proluvijalni, aluvijalni i jezersko-barski. Vodonosni sustav čine: krovinske naslage, prvi vodonosni sloj s aluvijalnim naslagama i drugi vodonosni sloj s jezersko-barskim naslagama (Slika 2-6). Podina samog vodonosnika je izgrađena od slabo propusnih naslaga.



Slika 2-6. Shematski prikaz zagrebačkog vodonosnog sustava (Posavec, 2006)

Proluvijalni litofacijes obilježen je izmjenom šljunka i glina. Aluvijalni litofacijes karakteriziran je izmjenom šljunaka i pijeska nastalih meandriranjem toka rijeke Save.

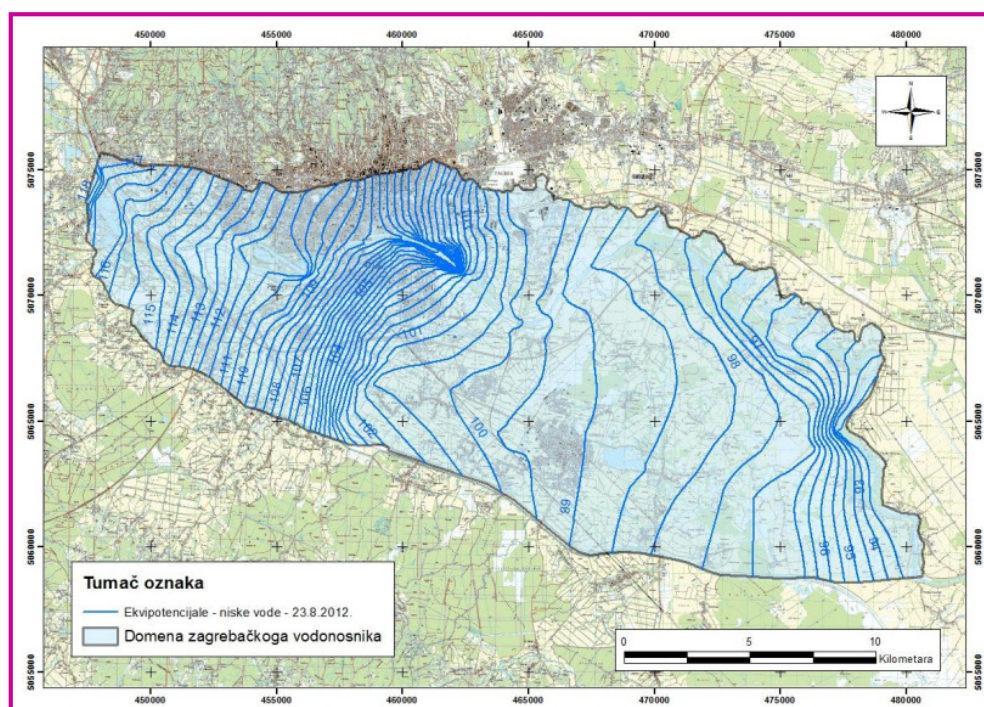
Jezersko-barskom facijesu pripadaju prahovito-glinoviti sedimenti i treset, koji u svojim dubljim dijelovima sadrži leće šljunaka s manjim ili većim udjelom gline.

2.3. Hidrogeološke značajke

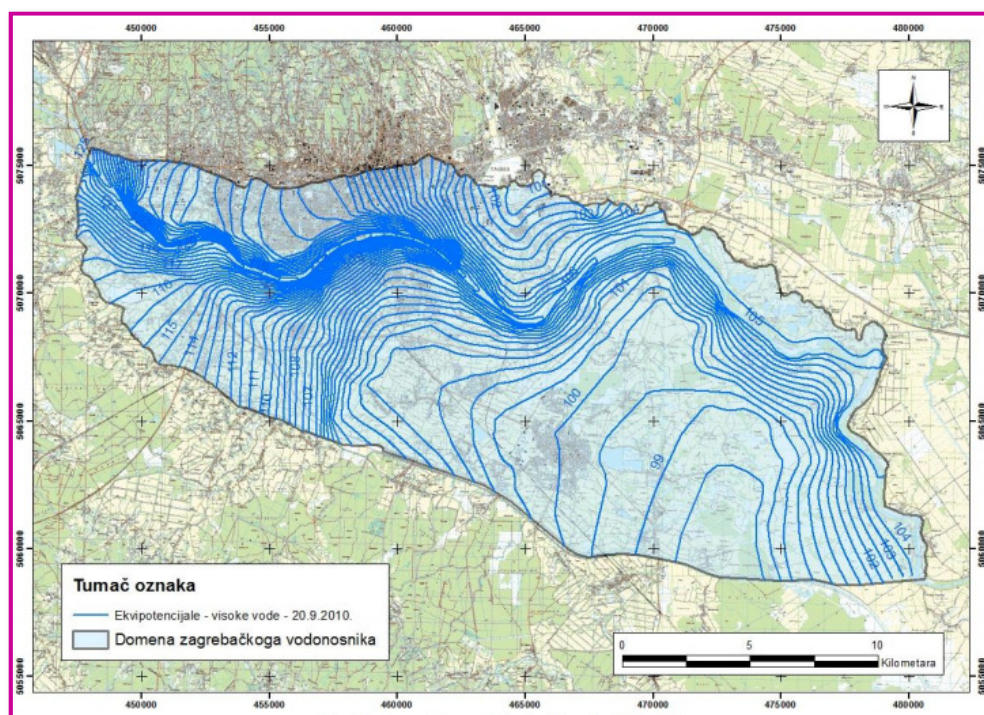
Zagrebački vodonosnik pripada otvorenom tipu vodonosnika čije rubne granice čine nepropusna granica na sjeveru, granica dotjecanja na jugu te granica otjecanja na istoku. Krovinu vodonosnika čini vodna ploha u kontaktu s rijekom Savom, koja je koritom usječena u aluvijalne holocenske naslage.

Generalni smjer toka podzemne vode je od zapada prema istoku/jugoistoku. Napajanje vodonosnika se prema Posavec (2006) u najvećoj mjeri ostvaruje: infiltracijom iz rijeke Save; infiltracijom oborina; infiltracijom iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže; dotjecanjem po zapadnoj granici iz susjednog samoborskog vodonosnika; te dotjecanjem po južnoj granici vodonosnika s područja Vukomeričkih Gorica. Hidraulička vodljivost se smanjuje povećanjem dubine te od zapada prema istoku. Sava je svojim koritom usječena u aluvijalne holocenske naslage koje su dominantno zastupljene šljuncima izrazito velike hidrauličke vodljivosti i čine glavni vodonosni sloj. U zapadnim predjelima vodonosnika hidraulička vodljivost premašuje 3000 m/dan, a dalje prema istoku opada.

Analizom karata ekvipotencijala na području samoborskog i zagrebačkog vodonosnika utvrđeno je da Sava za vrijeme velikih voda napaja vodonosnik (Slika 2-7) duž cijelog toka na tom području, dok za vrijeme srednjih i niskih voda (Slika 2-8) na pojedinim dijelovima toka dolazi do dreniranja vodonosnika što nepovoljno utječe na razine podzemne vode (Bosanac, 2012).



Slika 2-7. Karta ekvipotencijala visokih voda (Bosanac, 2012)

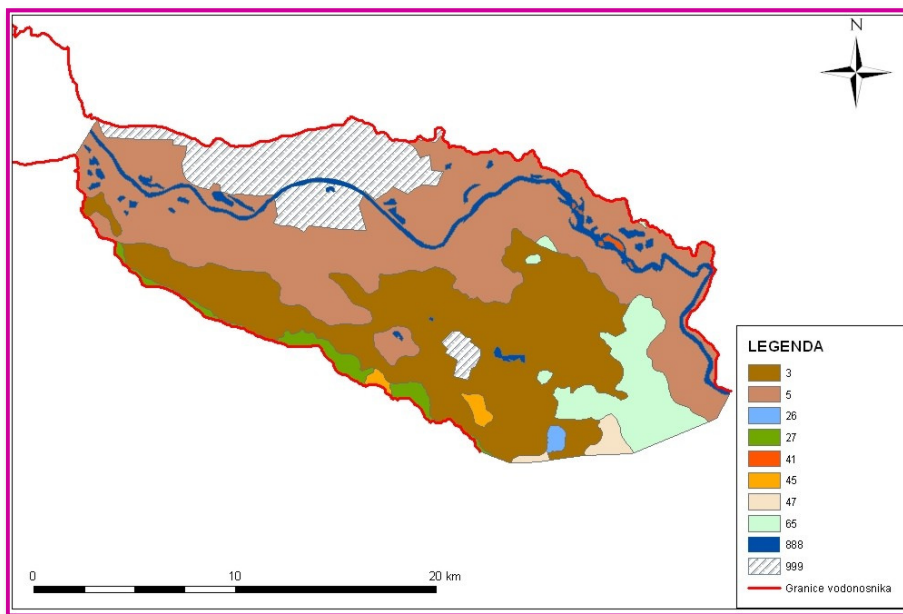


Slika 2-8. Karta ekvipotencijala niskih voda (Bosanac, 2012)

2.4. Pedološke značajke

Dolina rijeka Save na području Zagreba pretežito je formirana od mlađih i starijih aluvijalnih zaravni koje se sastoje od šljunkovito pjeskovitih ilovastih i glinovitih naslaga.

Sama lokacija istraživanja nalazi se uz lijevu obalu rijeke Save, na području na kojem prevladavaju semiglejna/aluvijalna tla (Slika 2-9) koja prekrivaju ukupno 41% zagrebačkog vodonosnika (Tablica 2-1).



Slika 2-9. Isječak pedološke karte unutar zagrebačkog vodonosnika (Bogunović i dr. 1996, preuzeto iz: Ružičić, 2013)

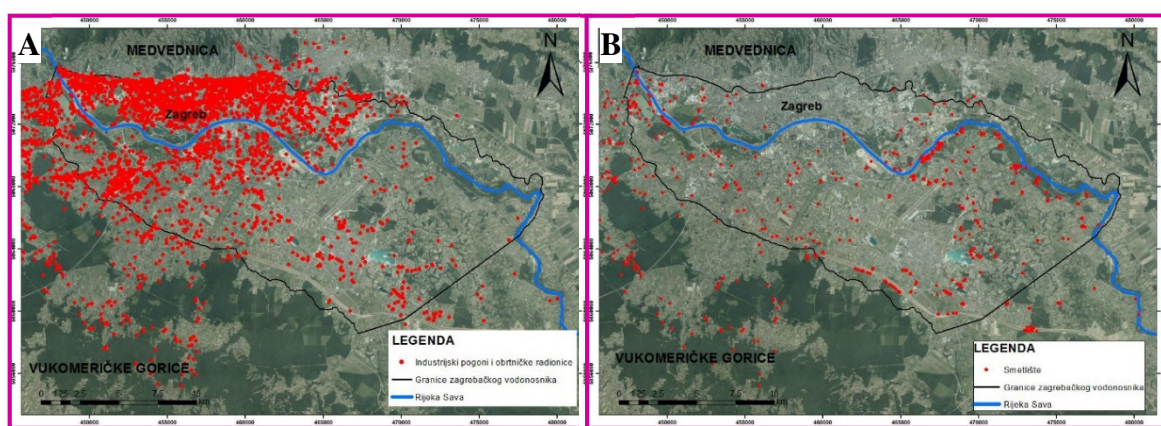
Tla su, prema pedofizikalnim svojstvima, vrlo povoljna, ilovaste su teksture. Struktura je mrvičasta do graškasta. Propusnost tla za vodu je umjerena do umjereno mala. Porozna su s povoljnim vodo-zračnim odnosom. Volumna gustoća i gustoća čvrste faze povećavaju se s dubinom. Imaju vrlo visoke vrijednosti zasićenosti adsorpcijskog kompleksa tla bazama, a kapacitet adsorpcije je srednji do visok (Ružičić, 2013).

Tablica 2-1. Pedokartografske jedinice i njihova zastupljenost na području zagrebačkog vodonosnika (Ružičić, 2013)

Kartirane jedinice tla				
Broj	Naziv i struktura	Zastupljenost sistematskih jedinica tla %	Površina (km ²)	Zastupljenost tla (%)
3	Eutrično smeđe na holocenskim nanosima Lesivirano na praporu tipično Semiglej Močvarno glejno	50 30 10 10	108,9	31
5	Aluvijalno neoglejeno Aluvijalno oglejeno Semiglej Močvarno glejno	30 30 30 10	142,8	41
26	Pseudoglej na zaravni Pseudoglej-glej Lesivirano na praporu pseudoglejno Močvarno glejno	60 20 10 10	1,1	0,3
27	Pseudoglej na zaravni Pseudoglej obronačni Distrično smeđe na praporu Lesivirano na praporu pseudoglejno Močvarno glejno	65 10 10 10 5	7,5	2,1
41	Aluvijalno oglejeno Močvarno glejno	90 10	0,4	0,1
45	Močvarno glejno Pseudoglej-glej Pseudoglej na zaravni	70 20 10	2,2	0,6
47	Pseudoglej-glej Pseudoglej na zaravni Močvarno glejno Lesivirano na praporu pseudoglejno Semiglej	60 20 10 5 5	3,2	0,9
65	Močvarno glejno vertično Močvarno glejno Pseudoglej-glej	72 28	23,3	6,6
888	Vodene površine (rijeka, jezera, ribnjaci)		15,8	4,5
999	Veća naselja		46,3	13,1

2.5. Onečišćenje istražnog područja

Zagrebački vodonosnik je otvoreni tip vodonosnika, stoga svako onečišćenje s površine terena uzrokuje smanjenje kakvoće podzemne vode. Degradaciju kakvoće podzemne vode u najvećoj mjeri uzrokuju: poljoprivredna aktivnost (primjena mineralnih i stajskih gnojiva te sredstva za zaštitu bilja); propusna kanalizacijska mreža; divlja odlagališta otpada (Slika 2.10); divlje šljunčare; industrijska postrojenja i obrtničke radionice; propusne septičke jame; soljenje cesta u zimskim uvjetima i neriješeni sustavi odvodnje oborinskih voda; aerodepozicija teških metala (uslijed izgaranja ispušnih plinova od automobila ili od industrijske aktivnosti te utjecaj zagađenih površinskih recipijenata (Bačani et al., 2010).



Slika 2.10. A- Lokacije divljih odlagališta u priljevnim područjima crpilišta na području Grada Zagreba i okolici iz 2010. godine, B- Lokacije industrijskih pogona i obrtničkih radionica kao onečišćivala zagrebačkog vodonosnika iz 2010. godine (Bačani i dr., 2010)

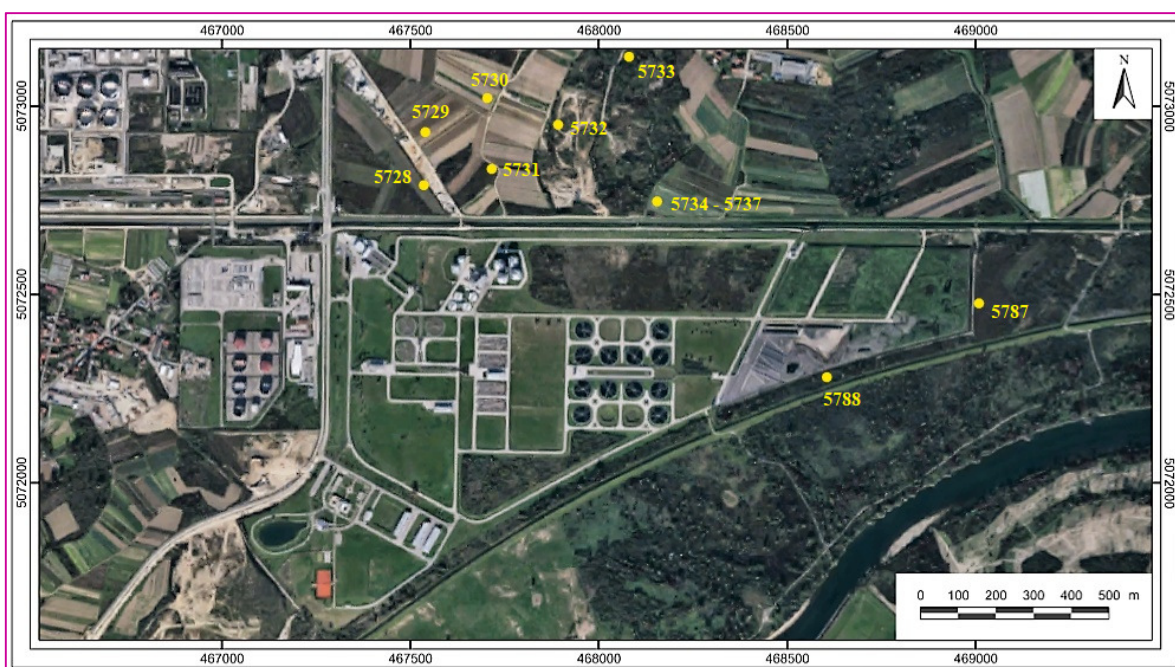
U neposrednoj blizini istražnog prostora osim prethodno navedenih izvora zagađenja bitno je spomenuti i gustu cestovnu i željezničku mrežu te glavni odvodni kanal (GOK), koji vodi otpadne vode do centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Grada Zagreba. Sve od navedenog utječe na kakvoću tla, odnosno na kakvoću podzemnih voda na način koji je prikazan konceptualnim modelom (Slika 2-11) (Nakić i dr., 2013).

3. Metode istraživanja

Tijek istraživanja podijeljen je u dva dijela i to na terenska istraživanja, odnosno prikupljanje uzoraka na terenu, te laboratorijsko istraživanje na Rudarsko – geološko – naftnom fakultetu u laboratoriju, na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine.

3.1. Terenska istraživanja

U svrhu izrade ovog rada, uzorkovano je tlo na istočnom dijelu grada Zagreba, u neposrednoj blizini uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, ZOV. U periodu od 24.11.2016. do 25.2.2017. prikupljeno je 12 uzoraka s 8 različitih lokacija (Slika 3-1).



Slika 3-1. Karta uzorkovanja istražnog područja (*Izvor:* www.google.com/Maps/)

Osam uzoraka (5728, 5729, 5730, 5731, 5732, 5733, 5787, 5788) uzorkovano je s dubine od 20 cm, dok četiri uzorka (5734, 5735, 5736, 5737) čine jedan profil (Slika 3-2) redom na dubinama od 20, 40, 60 i 80 cm.



Slika 3-2. Prikaz uzorkovanog profila (foto: Trebeš, 2016)

Na terenu su prilikom uzorkovanja, probleme predstavljali: prilično gusti biljni pokrivač (Slika 3-3), velike količine kućnog i građevinskog otpada ilegalno bačenih i/ili zakopanih u tlu (Slika 3-3) te podzemna voda koja je na dijelovima terena bila na samoj površini te je dio terena činila nepristupačnim. Nakon svakog uzorkovanja, uzorci su spremeni u PVC vrećice na kojima im se dodijelio broj te su transportirani u laboratorij na Rudarsko – geološko – naftnom fakultetu radi detaljnijih analiza.



Slika 3-3. Prikaz stanja na terenu prilikom uzorkovanja (A-podzemna voda na površini terena; B-podzemna voda na dubini od 5 cm; C- gust biljni pokrivač; D-ilegalno zatrpan građevinski otpad; E-ilegalno odlagalište kućnog otpada; F-ilegalno odlagalište građevinskog otpada) (foto: Trebeš, 2016)

Uzorci su prema tablici 3-1. uvedeni u laboratorijski dnevnik.

Tablica 3-1. Laboratorijski i terenski brojevi uzoraka

Terenski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Laboratorijski broj uzorka
ZOV-1	0-20	5728
ZOV-2	0-20	5729
ZOV-3	0-20	5730
ZOV-4	0-20	5731
ZOV-5	0-20	5732
ZOV-6	0-20	5733
ZOV-7a	0-20	5734
ZOV-7b	20-40	5735
ZOV-7c	40-60	5736
ZOV-7d	60-80	5737
ZOV-8	0-20	5787
ZOV-9	0-20	5788

Nakon homogenizacije, uzorci su ostavljeni da se suše na sobnoj temperaturi (Slika 3-4) nekoliko dana. Uzorci su četvrtani te prosijani na situ otvora veličine 2 mm. Frakcija manja od 2 mm potrebna je za daljnje analize, dok je ostatak, frakcija veća od 2 mm pohranjena u odgovarajuću PVC vrećicu.



Slika 3-4. Sušenje uzoraka na sobnoj temperaturi (foto: Trebeš, 2016)

Osim same pripreme uzoraka u laboratoriju su vršene sljedeće metode: određivanje boje uzoraka pomoću Munsell-ove tablice, određivanje kiselosti tla (pH), određivanje električne provodljivosti (EC), određivanje mase suhog uzorka (sušenje uzorka na 105°C), određivanje udjela CaCO₃ metodom kalcimetrije, granulometrijska analiza, selektivno otapanje organske materije, sekvencijska ekstrakcijska analiza, određivanje kapaciteta kationske izmjene u tlu s amonijevom elektrodom (CEC) te rendgenska difrakcijska analiza (XDR).

3.2.1. Određivanje boje pomoću Munsell-ovog atlasa boja

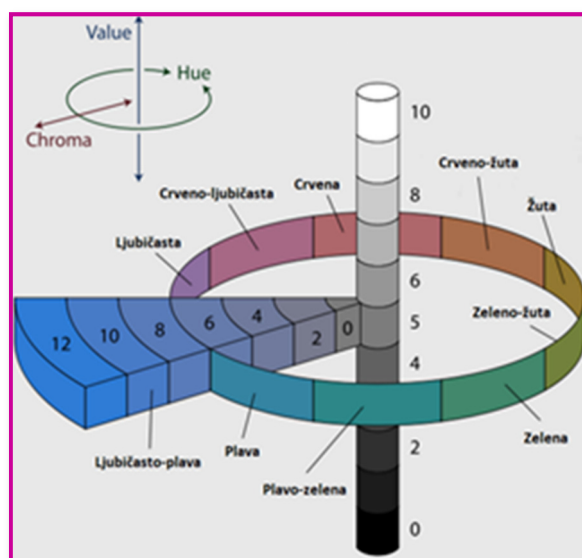
Određivanje boje pomoću Munsell-ovog atlasa boja je subjektivna metoda koja se temelji na usporedbi boje uzoraka s HSV (*engl. kratica od hue, saturation, value*) prostorom boja. Prostor boja na karticama tablice je definiran: tonom boje (hue), intenzitetom boje (chroma) i svjetlinom boje (value).

„Hue“ – ton boje - označava glavne boje: crvenu, žutu, zelenu, ljubičastu i plavu. Ukupno 100 boja ima oznaku cijelog broja. Mjeri se u stupnjevima oko cijelog kruga (Slika 3-5).

„Chroma“ -intenzitet boje - predstavlja čistoću boje (niža vrijednost znači manju čistoću). Mjeri se radijalno od centra (Slika 3-5).

„Value“ - svjetlina boje – varira vertikalno od crne (value 0) na dnu, do bijele (value 10). Tonovi sive boje nalaze se na vertikalnoj osi između crne i bijele boje (Slika 3-5).

Postupak određivanja boje pomoću Munsell-ovog atlasa boja izvodi se tako da se na sivu ili crnu podlogu (ovisno o boji uzorka) radi većeg kontrasta stavi mala količina uzorka. Siva kartica koristi se za tamnije uzorke, dok se crna kartica koristi za svijetlije uzorke. Pomoću kartica iz Munsell-ovog atlasa traži se najveća podudaranost boje uzorka i boje određene tonom, intenzitetom i svjetlinom s kartica iz Munsell-ovog atlasa boja.



Slika 3-5. Munsell-ov sistem određivanja boja (Modificirano prema: Landa i dr., 2005)

3.2.2. Određivanje gubitka mase sušenjem

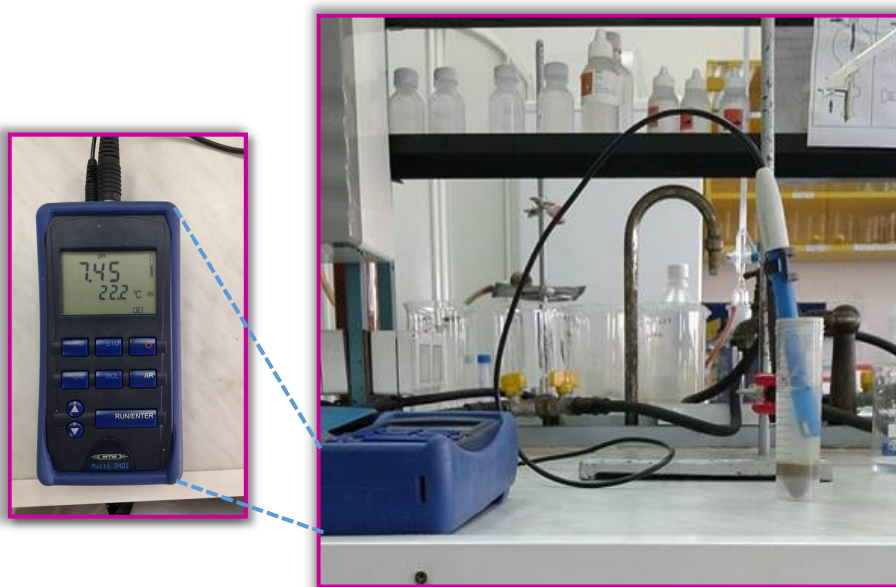
Određivanje gubitka mase sušenjem postupak je koji se izvodi kako bi se u uzorcima koji se podvrgavaju daljnjoj analizi odredio udio vlage radi mogućnosti detaljnih stehiometrijskih izračuna. Cilj ovog postupka je uklanjanje fizički vezane vode koja se postiže dehidracijom. Temperatura sušenja mora biti takva da pri sušenju ne bi došlo do gubitka kemijski vezane vode. Uzorci se, dakle, u porculanskim lončićima stavljaju u sušionik 24 h na 105 °C. Nakon sušenja se premještaju u eksikator kako bi se ohladili, a da na sebe opet ne vežu vlagu. Eksikator sprječava vezanje vlage na uzorak pomoću silikonskog gela koji apsorbira vlagu. Izračunom pomoću mase uzorka prije i nakon sušenja dobiva se udio vlage u svakom pojedinačnom uzorku.

3.2.3. Određivanje kiselosti tla (pH)

Vrijednost pH predstavlja negativan logaritam koncentracije vodikovih iona. Vrijednost koncentracije iona u uzorku tla ovisi o procesima koji se odvijaju u tlu kao što su: sorpcija, precipitacija, hidroliza te redukcijsko-oksidacijski procesi. Promjena pH vrijednosti u tlu između ostalog utječe na kapacitet ionske izmjene glina, promjenu saliniteta te topivost

oksida (Zwahlen, 2004). Vrijednost pH u tlu obično se kreće između 5,6 i 7,2 (Ružičić, 2013).

Prema međunarodnom standardu ISO 10390:2005 korištena je metoda za određivanje pH pomoću staklene elektrode u 1:5 volumnoj suspenziji uzorka u vodi; 1 mol/l otopini kalijevog klorida (KCl) i 0,01 mol/l otopini kalcijevog klorida (CaCl_2). Kivete napunjene suspenzijom stavljene su na mućkalicu 60 min kako bi se dobila homogena suspenzija. U kivetu se uroni elektroda pH metra (Slika 3-6) te se mjeri razlika u potencijalu ovisno o aktivitetu H^+ iona.



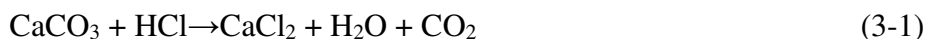
Slika 3-6. Princip mjerenja pH metrom

3.2.4. Određivanje električne vodljivosti tla (EC)

Električna vodljivost tla određuje se radi utvrđivanja sadržaja lako topivih soli i izmjenjivih kationa prisutnih u tlu. Električna vodljivost proporcionalna je njihovom sadržaju u tlu. Izražava se u mS/cm ili u $\mu\text{S/cm}$. U uzorcima tla, električna vodljivost se mjerila konduktometrom WTW cond 3110 CT. Elektroda konduktometra uranja se u homogenu suspenziju s uzorkom tla i deioniziranom vodom koja je prethodno 120 min protresana na tresilici, te se na instrumentu očitava električna vodljivost. Mjerena je na svim uzorcima, a vrijednost je izražena u $\mu\text{S/cm}$.

3.2.5. Kalcimetrija

Kalcimetrija je volumetrijska metoda za određivanje postotka CaCO_3 . Metoda se upotrebljava za brzo i okvirno određivanje kalcita u uzorku. Za uzorak koji sadrži dolomit ne može se primjenjivati zbog toga što dolomit sadrži više CO_2 od vapnenca pa u tom području dolazi do višeg razvijanja CO_2 . Metoda se temelji na činjenici da čisti kalcit sadrži oko 49% CO_2 . Ovom metodom se mjeri volumen CO_2 i preračunava se količina CaCO_3 . Kemijska reakcija je sljedeća:



Uređaj za mjerenje zove se kalcimetar.

Uzorak, veličine čestica $< 2\text{ mm}$ odvaže se na oko 1,0 g. Odvagani uzorak prenese se u suhu Erlenmayerovu tikvicu od 100 ml koja u sredini ima cjevčicu u koju se ulijeva HCl . Mala staklena epruveta se napuni s 15 ml HCl . Tikvica se začepi čepom koji je povezan s graduiranom cijevi kalcimetra, zabilježi se nivo tekućine u graduiranoj cijevi, nakon čega se u graduiranoj cijevi zabilježi nivo tekućine (Slika 3-7).



Slika 3-7. Scheibler-ov kalcimetar (foto: Trebeš, 2016)

Erlenmayerova tikvica se okrene tako da se prelije cijeli uzorak držeći tikvicu za gornji dio grla kako bi se izbjeglo zagrijavanje. Povremeno se protrese kako bi reakcija HCl -a i uzorka kontinuirano trajala. Kada je reakcija završena na graduiranoj cijevi očitava se volumen CO_2

koji je oslobođen prilikom reakcije. Računa se razlika prije i poslije očitavanja. Pomoću formule:

$$\% \text{CaCO}_3 = (\text{mol CO}_2 * \text{koef. korekcije}) / (\text{odvaga} * 10000) \quad (3-2)$$

Dobiva se ukupni postotak kalcijevog karbonata u uzorku.

$$V = U * \frac{(P - \omega) * 273}{760 * (273 + t)} \quad (3-3)$$

Kako se analiza radi pri sobnoj temperaturi zbog ekspanzije plina po plinskim zakonima volumni CO₂, treba svesti na normalne okolnosti, tj. na tlak od 760 mm Hg i temperaturu od 0°C. Redukcija na normalne okolnosti izvodi se po osnovnom plinskom zakonu

gdje je:

U – volumen plina pri analizi;

p – tlak pri analizi;

ω – tenzije vodenih para;

t – temperatura pri analizi.

Kako 1 cm³ CO₂ pri temperaturi od 0°C i tlaku od 760 mm Hg teži 0,00196, postotak CO₂ je tada jednak:

$$\% \text{CO}_2 = (V * 0,00196 * 100) / \text{odvaga} \quad (3-4)$$

Koeficijent korekcije temperature i pritiska očitava se iz istoimene tablice. Za određenu temperaturu i tlak postoji određeni koeficijent.

3.2.6. Granulometrijska analiza

Sijanje spada u jednu od najvažnijih metoda koja služi za određivanje veličine zrna, odnosno, granulometrijskog sastava. Uzorak se sije kroz određen broj sita tako da se razdijeli u potreban broj frakcija različitih veličina (Tišljar, 2004). Uzorak je prije samog sijanja potrebno dezintegrirati namakanjem u destiliranoj vodi pomoću ultrazvuka frekvencije oko 20 kHz u trajanju od 2 minute kako bi se uzorak razgradio na sastavne dijelove.



Slika 3-8. Raspored sita za granulometriju (foto: Trebeš, 2017)

Sijanje je rađeno s frakcijama manjim od 2 mm. Složen je toranj sita prema Wentworthovoj tablici (Tablica 3-2).

Tablica 3-2. Klasifikacija i nomenklatura na temelju veličine zrna prema Wentworthu (Tišljar, 2004).

WENTWORTHOVA LJESTVICA			
PSEFITI	BLOKOVI		>256
		krupni (oblutci)	256 – 64 mm
	ŠLJUNAK	srednji (valutice)	64 – 4 mm
		sitni (zrna)	4 – 2 mm
PSAMITI	PIJESAK	Vrlo krupni	2 - 1,0 mm
		Krupni	1,0 – 0,5 mm
		Srednji	0,5 – 0,250 mm
		Sitni	0,250 – 0,125 mm
		Vrlo sitni	0,125 – 0,063 mm
PELITI	PRAH (silt)	Krupni	0,063 – 0,032 mm
		Srednji	0,032 – 0,016 mm
		Sitni	0,016 – 0,004 mm
	GLINA		<0,004

Od 6 sita složen je toranj (Slika 3-8), na vrhu je najveće sito od 1 mm, zatim idu sita promjera: 500 μm , 250 μm , 125 μm , 63 μm , a na dnu najmanje i to s promjerom sita od 32 μm . Sa svakog pojedinačnog sita frakcije su kvantitativno prenesene na satno stakalce te su stavljene na sušenje (Slika 3-9).



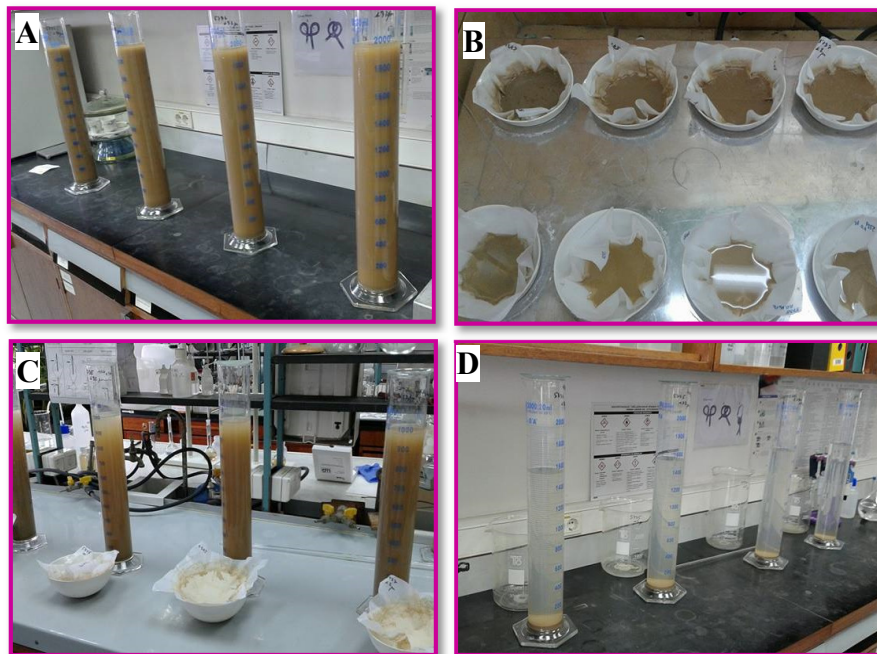
Slika 3-9. Odvojene frakcije nakon sijanja (foto: Trebeš, 2017)

Na dnu svih sita nalazi se posuda u kojoj se sakuplja prosjev, čestice tla (prah i glina) manje od 32 μm . Prosjev je kvantitativno prenesen u cilindar od 1L. Poslije sušenja frakcije su bile izvagane na analitičkoj vagi.

Pipetna metoda

Za određivanje veličina čestica manjih od 32 μm radi se pipetna metoda koja se temelji na Stokes-ovom zakonu koji definira brzinu padanja u mirnoj tekućini koja je veća što su čestice krupnije. Stokes-ov zakon može se koristiti u granulometrijskoj analizi ako se pretpostavi da su sve čestice sferične i jednake gustoće (Tišljarić, 2004). Pretpostavka je da se u prvim vremenskim intervalima vade najkrupnije čestice, kako se dalje vadi, s prolazom vremena, preostaju samo najsitnije čestice. Nakon određenog vremena sedimentacije na određenom volumenu, u zadanim dubinama dobiva se, maseni udio krutih čestica. U trenutku kada dođe do uravnoteženja gravitacijske snage, snage trenja i snage uzgona, čestice se počnu taložiti konstantnom brzinom. Nakon određenog vremena krupnije čestice padnu na odgovarajuću dubinu te se iznad nje nalaze čestice manje veličine. Porculanski lončići u kojima se uzorkuje suspenzija su izvagani. Suspenzija je (nakon 24 h) (Slika 3-10), zamućena te počinje

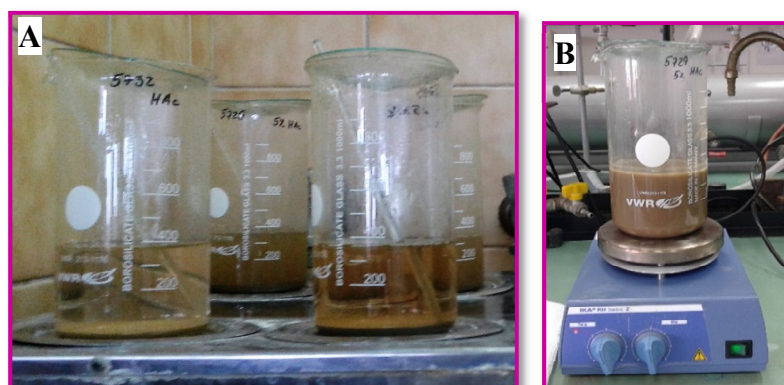
mjerenje vremena sedimentacije. U određenim vremenskim intervalima s određene dubine pipetira se suspenzija sve dok se ne dobije potrebna količina uzorka (Slika 3-10) gline koja se kasnije koristi za rendgensku obradu. Cilj pipetne metode je određivanje udjela granulometrijskih frakcija silta i gline u uzorku.



Slika 3-10. A) Cilindri sa zamučenom suspenzijom neposredno nakon pripreme; B) Uparavanje vode iz pipetirane suspenzije; C) Cilindri sa suspenzijom nakon 48h; D) Cilindri sa suspenzijom nakon što je iz njih izvučena sva glinovita frakcija (foto: Trebeš, 2017)

3.2.7. Selektivno otapanje karbonata

Selektivno otapanje karbonata rađeno je primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera. Rendgenskom je analizom utvrđeno postojanje karbonata u svim ispitanim uzorcima. Uzorci su u otopini ledene octene kiseline i natrijevog acetata podvrgnuti vodenoj kupelji na temperaturi od 80 °C (Slika 3- 11). Reakcije u vidu pojave mjehurića ugljičnog dioksida (CO_2) su na svim uzorcima bile podjednake.



Slika 3-11. A–Otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera na 80 °C; B–Otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera pomoću magnetne miješalice (foto: Trebeš, 2017)

Nakon prestanka pojave mjehurića uzorci su premješteni na magnetne miješalice kako bi se miješanjem brže otopio ostatak karbonata. Karbonate je bilo potrebno ukloniti kako bi interpretacija rendgenske difrakcije bila preciznija.

3.2.8. Otapanje organske materije

Sadržaj organske tvari određivan je selektivnim otapanjem vodikovim peroksidom. Postupak određivanja sadržaja organske tvari je modificiran prema proceduri Tributh & Lagaly (1991). Za otapanje organske materije korišten je 15% vodikov peroksid (H_2O_2). Čaša s uzorkom u koju je dodan vodikov peroksid stavlja se na vodenu kupelj na 80 °C. U početku se uočava burna reakcija u vidu šuma i pojave mjehurića uz malu promjenu boje uzorka. Uzorci se ostavljaju na kupelji do prestanka reakcije, nakon čega se u uzorak dodaje voda, uparava se, kako bi se ostatci vodikova peroksida isprali. Nakon sušenja i vaganja uzorka računa se postotak organske materije u pojedinom uzorku.

3.2.9. Uklanjanje Fe/Mn oksida i hidroksida pomoću DCB-a

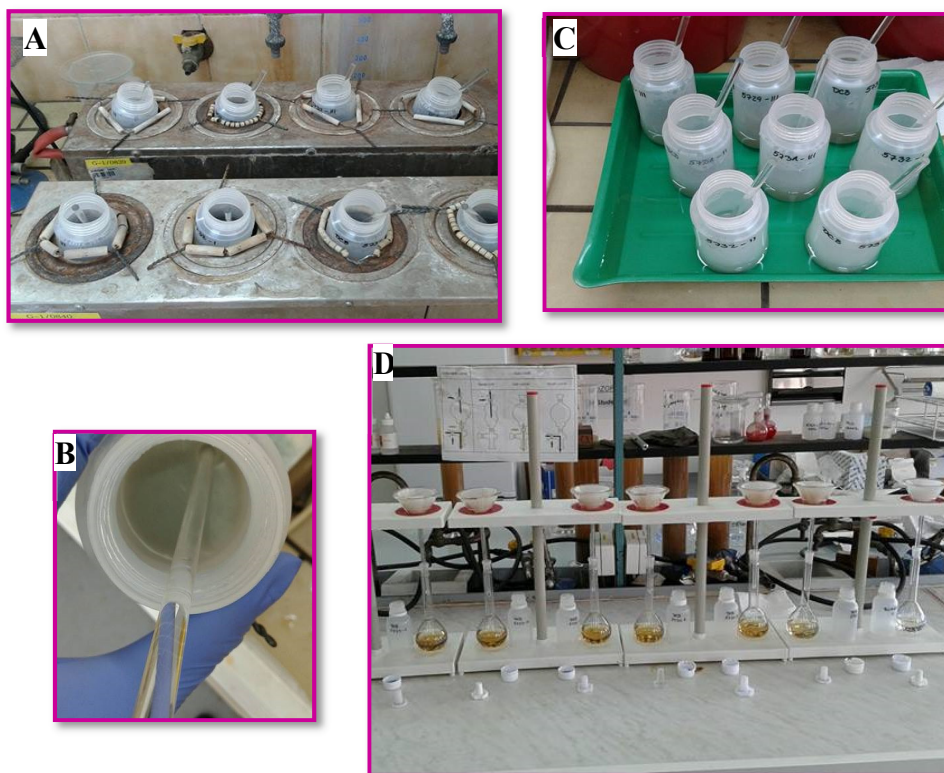
Oksidi željeza predstavljaju najbrojnije okside metala u tlima. Pojavljuju se relativno ravnomjerno dispergirani u tlu, koncentrirani u određenim horizontima ili u određenim morfološkim tvorevinama poput ferokongrecija, nakupina, nodula, cjevolikim oblicima i slično. Formiraju se pod utjecajem poznatih pedogenetskih faktora (temperatura, vlaga, pH i Eh faktora) zbog čega predstavljaju informaciju o uvjetima prisutnim u okolišu prilikom

formiranja tla. Formirane mineralne faze, njihov sastav i raspodjela se mogu mijenjati ovisno o promjeni uvjeta u tlu u svrhu postizanja ravnoteže (Schwertmann i Taylor, 1989). Manganovi oksidi i hidroksidi predstavljaju vrlo bitne konstituente tla. Mobilnost mangana ovisi o pH/Eh uvjetima i relativno je veća u usporedbi sa željezom. Kombinacija oksidacijskih uvjeta te povišenih pH vrijednosti uzrokovati će smanjenje dostupnosti mangana, dok će redukcijski uvjeti u kombinaciji s niskim pH vrijednostima uzrokovati toksične koncentracije u tlu. Manganovi oksidi imaju veliku moć sorpcije iona teških metala zbog čega utječu na dostupnost nutrijenata i toksičnih elemenata u tragovima (McKenzie, 1981).

Ditionit $[S_2O_4]^{-2}$ reducira željezne katione i na taj način otapa željezne okside, dobro kristalizirane (hematit i goethit) i nekristalizirane, ali ne i slabo kristalizirane koji se ekstrahiraju oksalatnom metodom (Schwertmann, 1964). Također otapa i organske komplekse željeza, aluminijske i manganske okside. Prosječno male količine Mn oksida i hidroksida u tlu ne mogu se sa sigurnošću determinirati metodom rendgenske difrakcije, pa su podaci o udjelu mangana dobiveni ovom metodom vrlo važni (Durn, 1996).

Određivanje Fe/Mn - oksida i hidroksida u uzorku tla određivana je primjenom ditionit-citrat-bikarbonatne metode (DCB) (Mehra i Jackson, 1960).

Nakon pripreme 0,3 M otopine tri-natrij-citrat-dihidrat i 1 M otopine Na-hidrogenkarbonata u kivetu od 100 ml odvaži se 5 g uzorka te se doda 40 ml 0,3 M otopine tri-natrij-citrat-dihidrata i 10 ml 1M otopine natrij hidrogenkarbonata. Kiveta se stavlja na vodenu kupelj (80 °C) sa staklenim štapićem za miješanje. Nakon 15 minuta uz miješanje, dodaje se 0,5 g natrij ditionita. Nakon sljedećih 15 minuta uz miješanje, ponovo se dodaje natrij ditionit i tako se postupak ponavlja dok uzorak ne postane siv (Slika 3-12). Nakon što je uzorak izgubio boju (postao siv) kiveta se ohladi i centrifugira 10 min na 3800 okretaja. Slijedi dekantiranje, tako da se supernatant (sve iznad taloga) svake kivete pažljivo nalijeva u lijevak na kojem se nalazi filter papir te se, prolazeći kroz filter papir (Slika 3-12) zaostali talog ispiri s 20 ml 0,1M magnezijevog klorida ($MgCl_2$). Slijedi centrifugu te novo dekantiranje. Filtrati se procjeđuju u laboratorijske tikvice, nakon čega se nadopunjuju destiliranom vodom do oznake od 100 ml te prenose u polibočice.



Slika 3-12. Koraci uklanjanja Fe/Mn oksida i hidroksida pomoću DCB-a (A-kivete u vodenoj kupelji, B-gubitak boje uzorka, C-hlađenje uzorka prije centrifuge, D-filtriranje) (foto: Trebeš, 2017)

3.2.10. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

Sekvencijska ekstrakcijska analiza rađena je prema BCR proceduri (European Community Bureau of Reference) (Rauret i dr., 2001). Ukupni udio teških metala u sedimentu glavni je pokazatelj stupnja onečišćenja. Ukupna koncentracija kao kriterij procjene onečišćenja sedimenta podrazumijeva da svi oblici nekog metala imaju jednak utjecaj na okoliš zbog čega može doći do pogrešnih pretpostavki vezano za njihovo ponašanje u okolišu (Tessier, 1979). Potrebno je poznavati fizičke i kemijske oblike elemenata i odrediti stupanj mobilnosti i biodostupnosti da bi se dugoročno procijenili učinci onečišćenja i rizik na okoliš (Buntak, 2016). Analizom se određuju glavna mjesta vezanja metala u tragovima te se time omogućava bolje razumijevanje geokemijskih procesa, predviđanje mogućnosti remobilizacije, određivanje dostupnosti elemenata biljkama te definira izvore pojedinih elemenata (klastična disperzija, atmosferski ili hidromorfni transport) (Pandžić, 2012). Temelj sekvencijske ekstrakcijske analize je provedba analiza u više koraka. Osnovna pretpostavka je da reagensi koji se koriste u pojedinim koracima otapaju samo jednu fazu.

Cilj je simulirati prirodne uvjete što predstavlja problem jer su u prirodi reagensi slabi, a reakcije spore dok se tijekom analize koriste jači reagensi pri čemu je odvijanje reakcija brže. Stoga je potrebno što bolje odabirati reagense jer se mogućnosti ekstrakcijskog sredstva razlikuju ovisno o sastavu uzorka (Fletcher, 1981). Za analizu bi bilo najbolje kad bi upotrijebljeni reagensi bili osjetljivi na samo jednu od faza koje nose metale u tragovima u tlu. Kod sekvencijske ekstrakcijske analize reagensi se primjenjuju u seriji. Pri tome dolazi do selektivnog otapanja određenog mineraloškog sastojka. Svaki korak analize je kemijski snažniji od prethodnog i najprije se otapa najnestabilnija, izmjenjiva frakcija. Nakon nje dolazi do otapanja reducirajuće, oksidirajuće te rezidualne frakcije (Pandžić, 2012).

Svi koraci analize se temelje na tome da se mala količina pripremljenog uzorka tla stavi u kivetu za centrifugu, prelije se s reagensom ovisno o koraku analize, nakon čega se odvija kemijska reakcija. Nakon definiranog vremena, neotopljeni ostatak se odvaja centrifugiranjem ili filtriranjem. Otopina se odvaja za analizu, a neotopljeni se ostatak koristi u sljedećem koraku sekvencijske ekstrakcijske analize (Prša, 2011).

U svrhu izrade ovog rada sekvencijska ekstrakcijska analiza napravljena je kako bi se odredile koncentracije bakra (Cu), željeza (Fe), mangana (Mn), kobalta (Co), kroma (Cr), nikla (Ni), kadmija (Cd), olova (Pb) i cinka (Zn) u 4 frakcije: (1) CARB, frakciji topivoj u kiselini (npr. karbonati), (2) FEMN, oksidativnoj frakciji (npr. Fe/Mn oksida i hidroksida), (3) OR/SUL, reduktivnoj frakciji (npr. organska tvar i sulfidi) te (4) RES, rezidualnoj frakciji (Tablica 3-2).

Tablica 3-3. Koraci sekvencijske ekstrakcijske analize (Rauret i dr., 2001)

Korak	Oznaka	Reagens/koncentracija/pH	Sedimentna faza
1.	CARB	Octena kiselina CH_3COOH / 0.11 mol/l	Topiva u kiselini (npr. karbonati)
2.	FEMN	Hidroksilamonij klorid $\text{NH}_4\text{OH} \times \text{HCl}$ / 0.5 mol/l / pH 2	Oksidativna (npr. Fe/Mn oksidi)
3.	OR/SUL	Vodikov-peroksid H_2O_2 (8.8 mol/l) Amonij-acetat $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$ (1 mol/l) pH 2	Reduktivna (npr. organska tvari i sulfidi)
4.	RES	Zlatotopka, 7 ml HCl + 2-3 ml konc. HNO_3	Rezidualna

1.Korak

Za otapanje karbonata (CARB) 1 g uzorka frakcije manje od 2 mm odvagan je u kivetu za centrifugu i prelivljen s 40 ml octene kiseline (0,11 mol/l). Kivete se zatvore, promućkaju a zatim se stavljaju na tresilicu gdje se pri sobnoj temperaturi protresaju 16h (Slika 3-13). Nakon toga se centrifugiraju 10 minuta na 3800 rpm. Bistra se otopina dekantirala u označenu tikvicu koja je potom nadopunjena do 50 ml te prenesena u poli-bočicu koja se čuvala na 4 °C. Ostatak u kiveti ispiri se s 20 ml deionizirane vode, protresa 15 min te centrifugira na 3800 rpm 10 minuta. Bistra se otopina odkantirala pritom pazeći da se ne odbaci i dio krutog ostatka.

2.Korak

Ostatak uzorka u kiveti prelivljen je s 40 ml svježe pripremljene otopine hidroksilamonijevog klorida (0,1 mol/l, reguliran sa HNO_3 na pH 2). Kiveta je zatvorena, dobro promućkana, te je odmah stavljena na tresilicu. Nakon potresanja od 16 h pri sobnoj temperaturi slijedi centrifugiranje 10 minuta na 3800 rpm. Dekantiranje i ispiranje je isto kao i u prvom koraku (Slika 3-13).

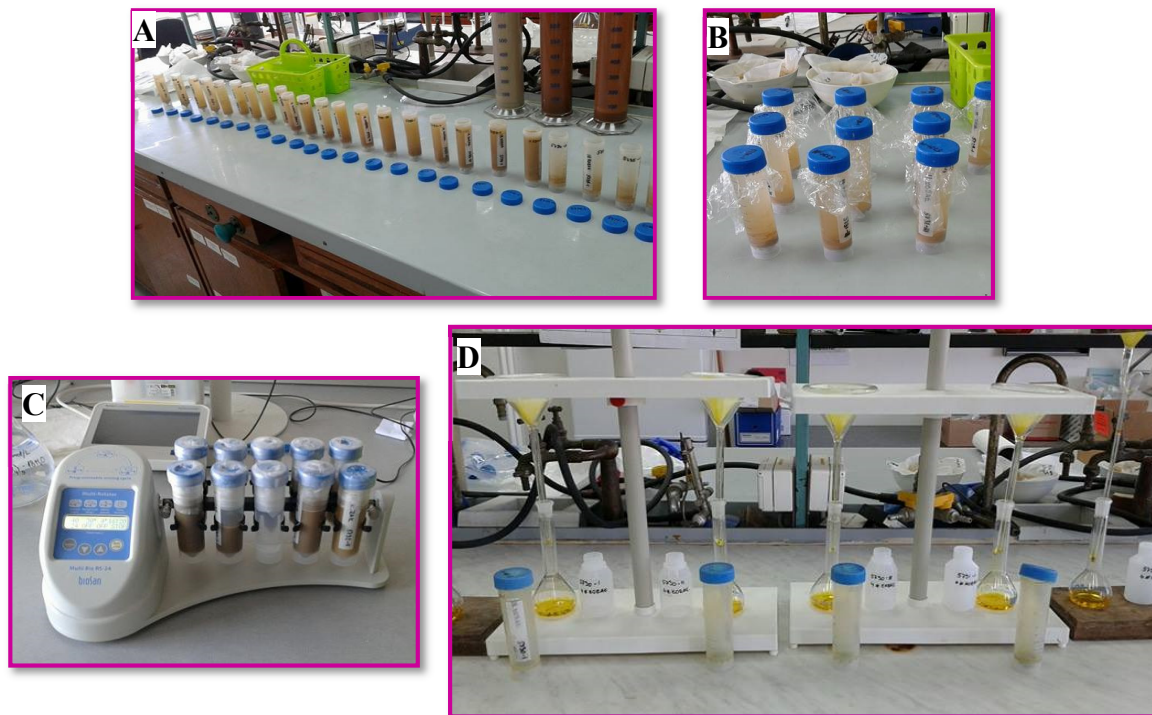
3.Korak

Ostatak uzorka u kiveti prelije se kap po kap (zbog moguće burne reakcije) sa 10 ml 30% vodik-peroksida (8,8 mol/l). Kiveta se prekrije satnim stakalcem i ostavi na sobnoj temperaturi 1 h uz povremeno protresanje. Slijedećih se sat vremena kiveta drži na 80°C u vodenoj kupelji. Prvih pola sata se povremeno ručno mučka, kiveta je poklopljena. Slijedećih pola sata drži se nepokrivena kako bi se volumen smanjio na manje od 3 ml. Doda se drugih 10 ml H_2O_2 i ponovno stavi 1 h na vodenu kupelj pri temperaturi od 80°C. Prvih pola sata se povremeno ručno mučka, kiveta je poklopljena. Slijedećih pola sata drži se nepokrivena dok se volumen ne smanji na oko 1 ml. Ohlađenom vlažnom talogu dodaje se 50 ml amonij-acetata (1mol/l, reguliran s HNO_3 na pH 2) i odmah stavlja na tresilicu.

Protresa se 16 h na tresilici pri sobnoj temperaturi. Centrifugiranje i dekantiranje se ponavlja kao i u 1. koraku.

4. Korak

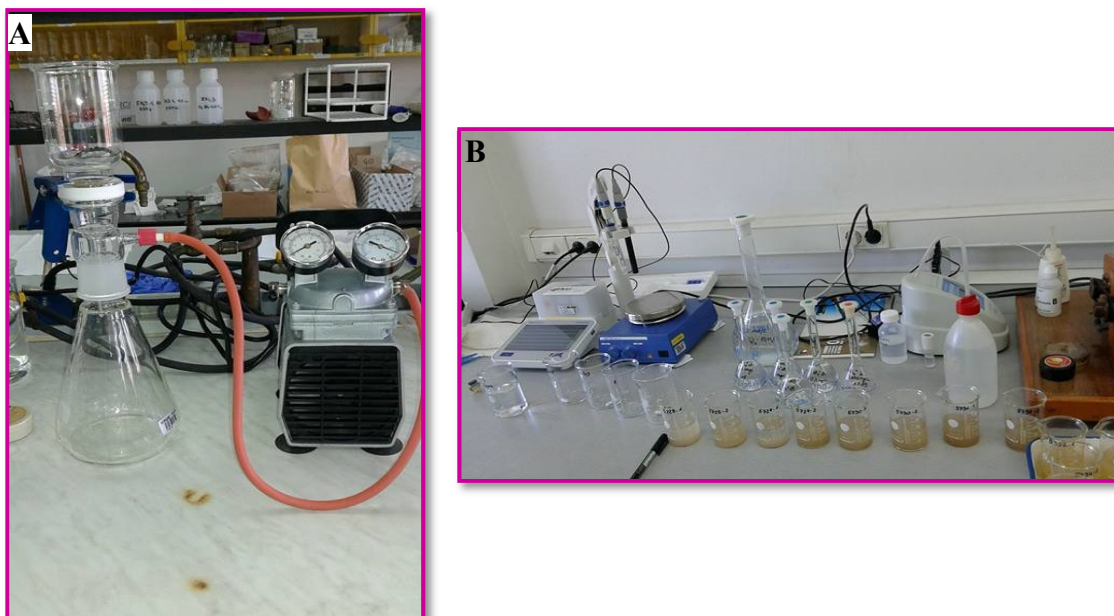
Na neotopljeni vlažni ostatak iz prethodnog koraka dodaje se miješajući 7 ml konc. klorovodične kiseline, a nakon toga pažljivo kap po kap 2,3 ml konc. nitratne kiseline. Kiveta se nakon toga zagrijava 2 h u vodenoj kupelji. Ohladi se do sobne temperature te slijedi protresanje 16 h na tresilici i dekantiranje kao u prethodnim koracima (Slika 3-13).



Slika 3-13. Postupak sekvencijske ekstrakcijske analize (A- priprema uzorka s kiselinom, B- priprema kiveta za mučkanje, C- mučkanje otopine, D- filtriranje)
(foto: Trebeš, 2017)

3.2.11. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC)

Kapacitet kationske izmjene (CEC) je mjera za negativne konstituente tla; minerale glina, alofane, okside i humus. Predstavlja procjenu broja iona apsorbiranih između slojeva strukture glina i broja iona adsorbiranih na vanjskim površinama. Ovisi o specifičnoj površini tla i gustoći negativno nabijenih mjesta. Najviši kapacitet izmjene je kod vermikulita i smektita, nešto manji kod ilita i najmanji kod kaolinita. Najviše vrijednosti CEC-a se javljaju u humusu (Baniček, 2016). CEC se izražava u mmol/100g (milimol kationa na 100 grama suhog uzorka) ili meq/100g (miliekvivalent na 100 grama suhog uzorka). Kapacitet kationske izmjene mjeren je pomoću amonijeve ion-selektivne elektrode (Slika 3-14).



Slika 3-14. A- Vakum pumpa, kao pomoć za brže filtriranje, B- Mjerenje CEC-a pomoću amonijeve ion–selektivne elektrode (foto: Trebeš, 2017)

U ovu svrhu korišteno je cca 150 mg uzorka koji je stavljen u 50 ml NH_4Ac i tako je ostavljeno preko noći da bi se sljedeći dan tretiralo na ultrazvučnoj kupelji 5 minuta. Uslijedilo je filtriranje (Slika 3-14), zatim dodavanje 50 ml 1M NH_4Cl , a kada je i on profiltriran dodano je 50 ml izopropilnog alkohola. Uzorak je ostavljen da se osuši nakon čega je podijeljen na 2 dijela te stavljen u sušionik kako bi izgubio vlagu. Osušenom i

izvaganom uzorku dodano je 50 ml ReH_2O i stavljen je na ultrazvučnu kupelj. Nakon kupelji u uzorak je uronjena elektroda, dodano je 0,5 ml 10 M NaOH i pokrenuto je mjerenje. Metoda se temelji na dispergiranosti NH_4^+ saturiranog uzorka u destiliranoj vodi gdje dodatkom NaOH dolazi do konverzije amonijevih kationa (Busenberg i Clemency, 1973):



Vrijednosti kapaciteta kationske zamjene (CEC) izračunate su po sljedećoj formuli:

$$\text{CEC} = \frac{c \cdot V}{w \cdot f}$$

(3-6)

CEC – vrijednost kapaciteta kationske izmjene (meq/100g);

c – koncentracija amonijaka (mol/L);

V – volumen suspenzije (ml);

w – masa uzorka (mg);

f – faktor konverzije, $f=10^{-5}$

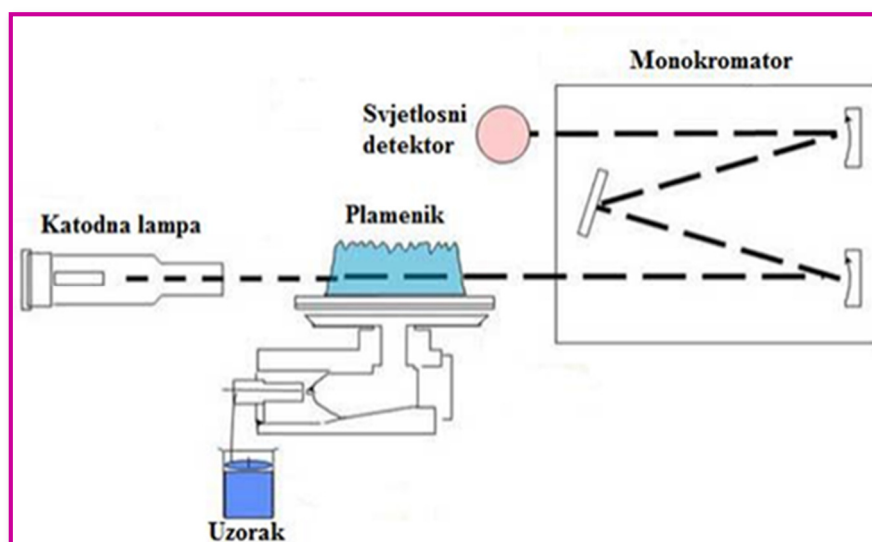
3.2.12. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) jedna je od najčešće primjenjivanih analitičkih metoda koja se koristi za određivanje koncentracije elemenata u tragovima. Primjenjuje se za približno 70 različitih elemenata (Slika 3-15).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Slika 3-15. Elementi koji se određuju atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (prikazani su ljubičastom bojom) (Ma i Gonzales, 1977)

Atomskom apsorpcijom nemoguće je odrediti postojanje halogenih elemenata i plemenitih plinova jer oni apsorbiraju elektromagnetno zračenje nižih valnih duljina, ne mogu se odrediti ni elementi koji lagano oksidiraju ili stvaraju hidrokside, niti se mogu odrediti elementi od kojih se ne mogu izgraditi katode (Levenson, 2002). Uzorak za analizu mora biti u tekućem stanju, a samo mjerenje je sekvencijalno. Metoda je temeljena na mjerenju smanjenja intenziteta monokromatskog zračenja pri prolasku kroz atomiziranu paru uzorka. Prolaskom svjetlosti kroz uzorak, dolazi do apsorpcije slobodnih atoma koji su u izravnoj ovisnosti o njegovu sadržaju. Dakle, nakon što se atomi elemenata iz uzoraka dovedu u atomizirano stanje, obasjavaju se elektromagnetskim zračenjem određenih valnih duljina, ovisno o elementu koji se analizira. Kao izvor zračenja koristi se šuplja katodna lampa (Slika 3-16) koja sadrži wolframsku anodu i šuplju katodu izgrađenu od elemenata koji se analiziraju. Elektromagnetno zračenje emitirano iz atoma elemenata u atomiziranom stanju prolazi kroz uzorak koji se nalazi u plamenu (Tumara, 2016). Analiza se odvija u atomskom apsorpcijskom spektrometru koji se sastoji od izvora zračenja (katoda), plamene ćelije za atomizaciju uzoraka, monokromatora, detektora te računalnog programa.



Slika 3-16. Pojednostavljeni prikaz AAS (modificirano prema Agilent's Chemical Analysis Group, 2011, preuzeto iz Tumara, 2016)

Postoje tri metode atomske apsorpcijske spektrometrije: plamena tehnika atomske apsorpcije (FAAS), atomska apsorpcija pomoću grafitne kivete (GFAAS) i hidridna tehnika za lako isparljive elemente.

U ovom diplomskom radu korištena je plamena metoda koja radi na principu da se tekući uzorak usiše, rasprši, te pomiješa sa zapaljivim plinovima, kao što su zrak i acetilen. Koncentracija pojedinih elemenata uzoraka mjerila se na atomskom apsorpcijskom spektrometru Perkin Elmer Aanalyst 700 (Slika 3-17). Izmjerene su koncentracije Fe i Mn u otopinama nakon tretiranja uzoraka DCB-om te koncentracije Cu, Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Cd, Cr i Pb u otopinama dobivenim sekvencijskom analizom. Temelj ove metode baziran je na sposobnosti slobodnih atoma da u plinovitom stanju apsorbiraju svjetlost određene valne duljine iz vanjskog izvora.

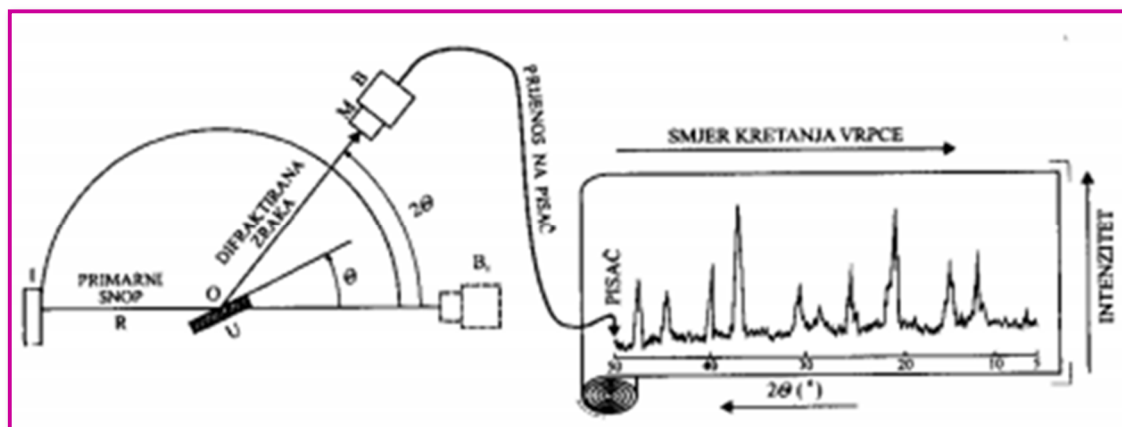


Slika 3-17. PerkinElmer AAnalyst 700 apsorpcijski spektrometar (Prša, 2011)

3.2.13. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XDR)

Rendgenska difrakcijska analiza praha predstavlja najznačajniju fizikalnu metodu određivanja mineralne vrste, te kristalne strukture krute tvari, a temelji se na upotrebi rendgenskih zraka i njihovoj difrakciji. Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m ($0,1 \text{ nm} = 1 \text{ Å}$). Difrakcijske slike praha daju relativno malo podataka o samoj simetriji kristala, međutim, iz njih se lako određuju međumrežni razmaci i pripadajući intenziteti koji su karakteristični za određenu tvar, što je bitno za definiranje mineralne tvari. Za dobivanje rendgenskih zraka koriste se rendgenske cijevi. Elektroni velikom brzinom (velika razlika potencijala) izlaze iz užarene katode i udaraju u anodu. Elektroni energiju gube postepeno, sudarom s atomima. Svakim sudarom gube dio svoje energije. Nastaje „bijelo zračenje“, odnosno kontinuirani spektar koji ima oštru granicu u kratkovalnom području. U slučaju kada upadni elektron ima dovoljnu veliku energiju da izbije jedan od unutarnjih elektrona u atomu anode u viši energijski nivo ili potpuno iz atoma, nastaje linijski spektar koji je karakterističan za materijal anode. Rendgenske zrake prolaze kroz gotovo sve tvari. Pri prolazu njihov intenzitet slabi radi intenziteta uzrokovanog apsorpcijom i raspršenjem (difrakcijom) zračenja na atomima tvari. Osnovna periodičnost kristalne

rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka. To omogućuje pojavu difrakcije. Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača, naziva se difrakcijska slika (Slika 3-18). Kod identifikacije, difrakcijska slika uzorka uspoređuje se s difrakcijskim slikama pojedinačnih standardnih uzoraka kristalnih tvari u programu Powder Diffraction File (PDF) (Slovenec, 2011).



Slika 3-18 . Shema snimanja difrakcijske slike pomoću difraktometra za prah: I – izvor zračenja, R – radijus goniometra, O – os goniometra, U – uzorak, M – grafitni monokromator, B – brojač, B1 – brojač u položaju $2\theta = 0^\circ$ (Slovenec, 2011)

Pomoću rendgenske snimke na prahu snimljeni su originalni uzorci ($< 2 \text{ mm}$), netopivi ostatci nakon selektivnog otapanja karbonata te frakcija čestica $< 2 \text{ }\mu\text{m}$ nakon izvlačenja. Obzirom da se pikovi pojedinih minerala preklapaju, za precizniju interpretaciju provedeni su dodatni tretmani nakon kojih su ponovljene rendgenske snimke.

Dodatni tretmani su uključivali:

- otapanje u 5% CH_3COOH ;
- otapanje u glicerolu;
- otapanje u etilen-glikolu;
- tretman žarenjem na $650 \text{ }^\circ\text{C}$;
- otapanje u 15 % HCl 1:1.

4. Rezultati istraživanja

4.1. Određivanje boje pomoću Munsell-ovog atlasa boja

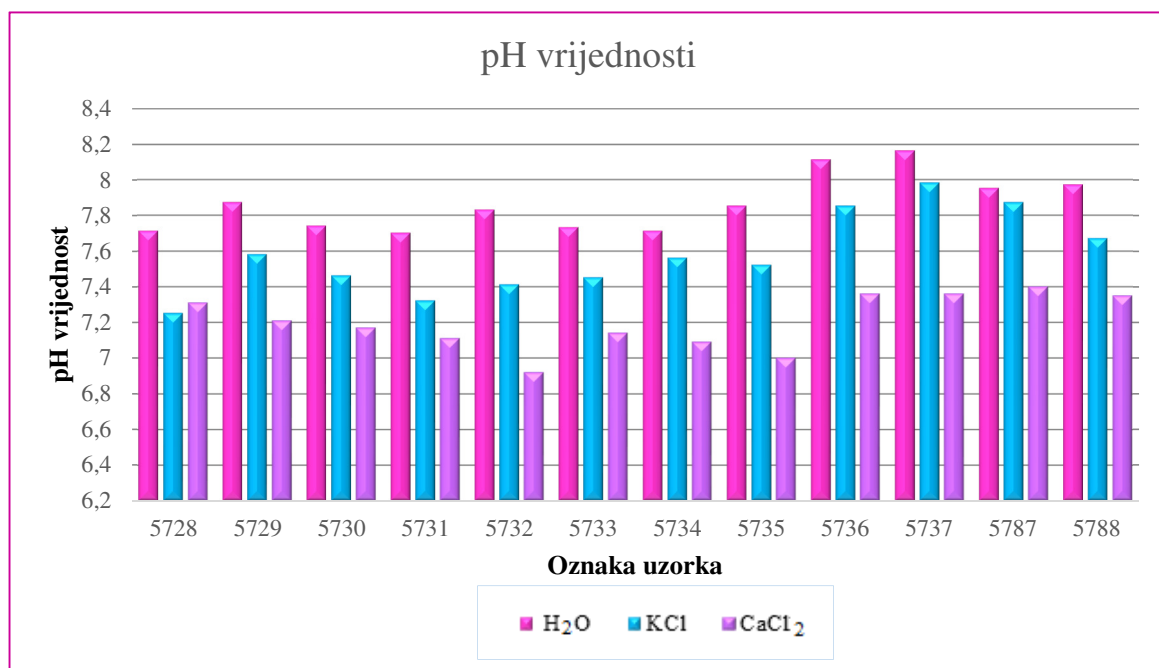
Rezultati laboratorijskog određivanja boje uzoraka pomoću Munsell tablice prikazani su Tablicom 4-1. Kako su svi uzorci uzorkovani na relativno maloj udaljenosti, nema prevelike razlike u njihovoj boji.

Tablica 4-1. Rezultati određivanja boje pomoću Munsell tablica

BR. UZORKA	Oznaka boje	Boja po Munsellu
5728	10Y 6/4	Svijetlo žućkasto-smeđa
5729	10Y 6/4	Svijetlo žućkasto-smeđa
5730	10Y 6/4	Svijetlo žućkasto-smeđa
5731	10Y 5/6	Žućkasto - smeđa
5732	10Y 5/6	Žućkasto - smeđa
5733	10Y 6/6	Smečkasto - žuta
5734	10Y 6/6	Smečkasto - žuta
5735	10Y 6/4	Svijetlo žućkasto-smeđa
5736	10Y 6/4	Svijetlo žućkasto-smeđa
5737	10Y 6/4	Svijetlo žućkasto-smeđa
5787	10Y 6/4	Svijetlo žućkasto-smeđa
5788	10Y 6/4	Svijetlo žućkasto-smeđa

4.2. Određivanje kiselosti tla (pH)

pH vrijednosti tla su u svim uzorcima približno jednaki. Nešto veću vrijednost pokazuju uzorci 5787 i 5788 uzorkovani s južne strane u odnosu na ZOV, te se uočava trend povećanja vrijednosti u odnosu na dubinu (5734, 5735, 5736, 5737), pa tako najveću pH vrijednost (8,16) ima uzorak 5737 koji je uzorkovan na dubini od 80 cm (Tablica 4-2). Uočava se da je potencijalna kiselost, dakle ona mjerena u H_2O , u svim uzorcima malo veća nego što je aktivna kiselost. Svi uzorci pokazuju blagu lužnatost (Slika 4-1).



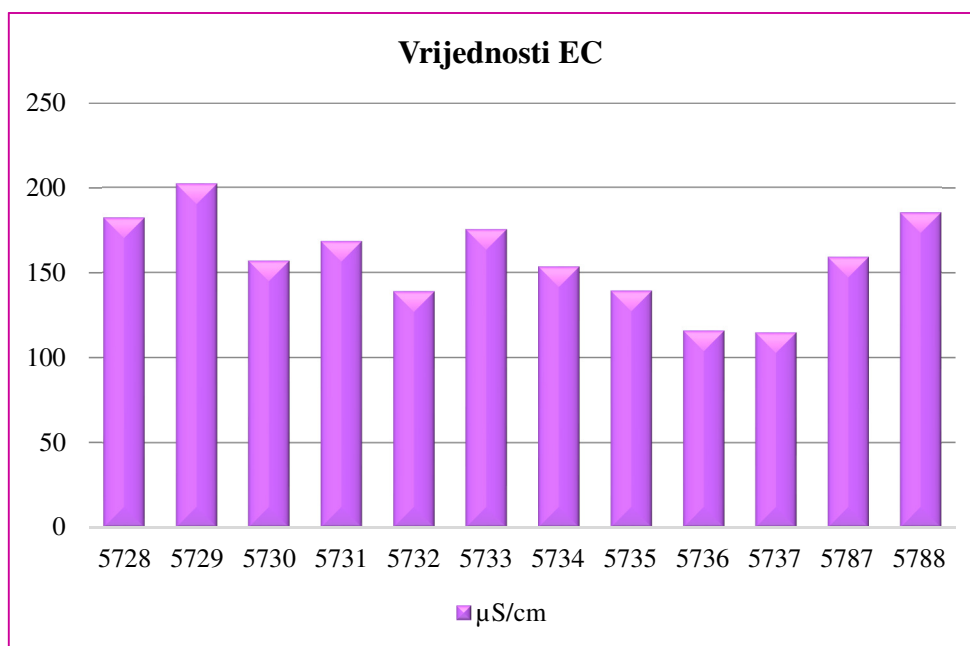
Slika 4-1. Distribucija pH vrijednosti po uzorcima

Tablica 4-2. pH vrijednosti za ispitivane uzorke

Oznaka uzorka	H ₂ O	KCl	CaCl ₂
5728	7,71	7,25	7,31
5729	7,87	7,58	7,21
5730	7,74	7,46	7,17
5731	7,7	7,32	7,11
5732	7,83	7,41	6,92
5733	7,73	7,45	7,14
5734	7,71	7,56	7,09
5735	7,85	7,52	7
5736	8,11	7,85	7,36
5737	8,16	7,98	7,36
5787	7,95	7,87	7,4
5788	7,97	7,67	7,35

4.3. Određivanje električne vodljivosti tla (EC)

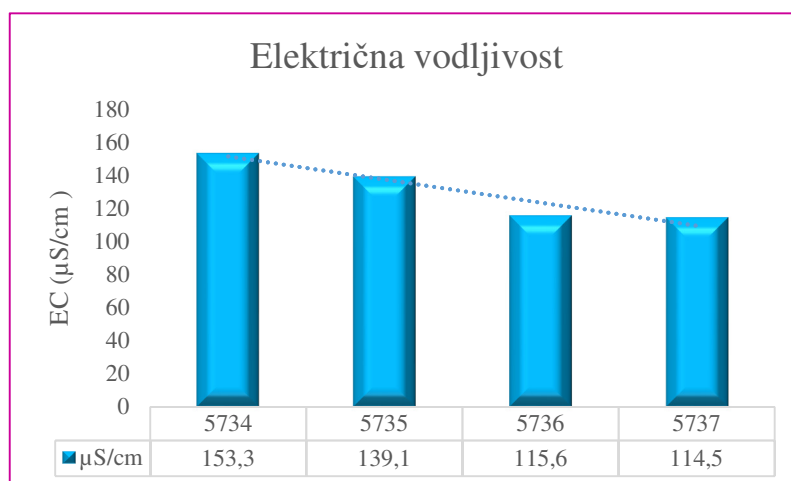
Mjerena električna vodljivost za sve uzorke prikazana je na slici 4-3, dok je na posebnom dijagramu izdvojen profil (Slika 4-2). Vrijednosti električne vodljivosti kreću se od 114,5 $\mu\text{S/cm}$ do 202 $\mu\text{S/cm}$ (Tablica 4-3). Tendencija rasta ili pada generalno nije uočena nigdje osim na profilu gdje električna vodljivost s dubinom opada (Slika 4-3).



Slika 4-2. Dijagram laboratorijskih rezultata električne vodljivosti za ispitane uzorke

Tablica 4-3. Rezultati električne vodljivosti za ispitane uzorke

Oznaka uzorka	EC ($\mu\text{S/cm}$)
5728	182
5729	202
5730	156,7
5731	168,1
5732	138,8
5733	175,2
5734	153,3
5735	139,1
5736	115,6
5737	114,5
5787	158,9
5788	184,9



Slika 4-3. Dijagram laboratorijskih rezultata električne provodljivosti za profil

4.4. Kalcimetrija

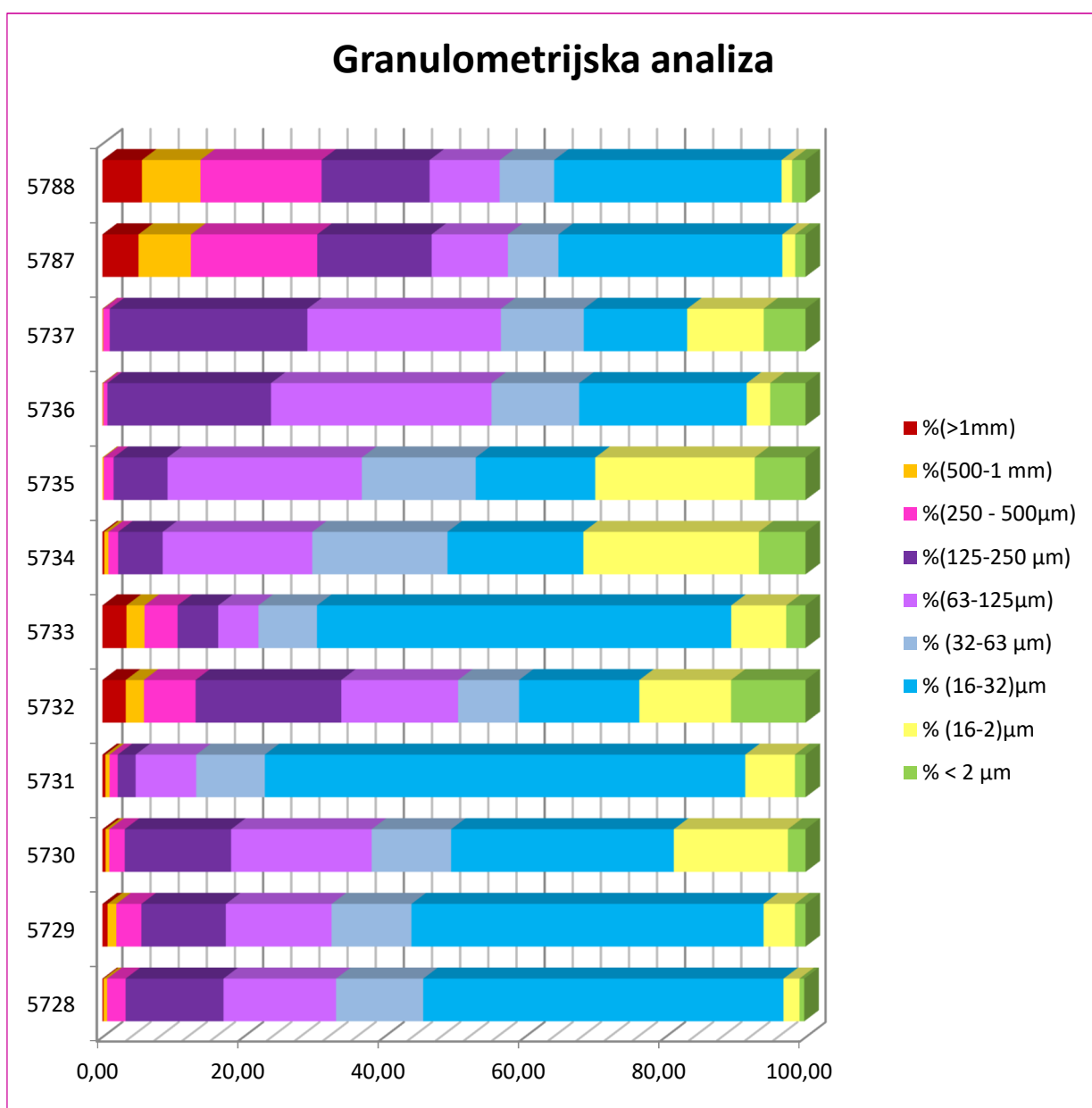
Metodom kalcimetrije određen je udio kalcijevog karbonata u uzorcima (Tablica 4-4). Utvrđeno je da udio karbonata varira od 16,8 % do 27,2 %. U ispitanim uzorcima nije primijećen trend rasta ili pada udjela CaCO_3 . Ovi rezultati su samo orijentacijski zato što je naknadno dokazano da ispitivani uzorci osim kalcita sadrže i značajnu količinu dolomita. Iz tog razloga pretpostavljena je greška same metode jer dio dolomita ipak može biti otopljen u HCl.

Tablica 4-4. Udio CaCO_3 dobiven kalcimetrijom

UZORAK (Dubina)	Udio CaCO_3 (%)
5728 (20 cm)	19,09
5729 (20 cm)	22,17
5730 (20 cm)	19,17
5731 (20 cm)	16,83
5732 (20 cm)	25,17
5733 (20 cm)	21,50
5734 (20 cm)	21,17
5735 (40 cm)	27,17
5736 (60 cm)	25,17
5737 (80 cm)	21,50
5787 (20 cm)	21,17
5788 (20 cm)	27,17

4.5. Granulometrijski sastav tla

Mokrim sijanjem dobivena je veličina frakcija tla u dimenzijama raspona: >1 mm, 1 – 0,5 mm; 0,5 - 0,250 mm; 0,250 – 0,125 mm; 0,125 – 0,0063 mm i 0,0063 - 0,0032 mm. Pipetnom metodom određene su veličine čestica u rasponu od: 0,032 – 0,016 mm; 0,016 – 0,002 mm i <0,002 mm (Prilog 1).



Slika 4-4. Granulometrijska raspodjela uzoraka po frakcijama

Generalno, u svim uzorcima dominantne su čestice veličine praha (Slika 4-4), nakon čega slijede čestice veličine pijeska, dok je najmanja zastupljenost čestica veličine gline (Tablica

4-5). Granulometrijska analiza za čestice gline dala je prilično loše rezultate. Sedimentacijskom analizom uzoraka, vađenje čestica iz cilindra dobivena je veća količina uzoraka nego granulometrijskom analizom. Uzorci su stajali nekoliko dana u cilindrima uz dodatak amonijaka kako bi se čestice gline razlijepile. Na taj način trebala se dobiti optimalna količina uzoraka za daljnje analize, međutim, radi dugog vremena i dobivene premale količine, postoji sumnja da su čestice veličine gline bile slijepljene, te da voda nije bila dovoljna kako bi se čestice otpustile.

Tablica 4-5. Granulometrijska raspodjela uzoraka po frakcijama

Oznaka uzorka	% >1mm	% 500-1 mm	% 250-500 μm	% 125-250 μm	% 63-125 μm	% 32-63 μm	% 16-32 μm	% 16-2 μm	% < 2 μm
5728	0,18	0,51	2,61	13,91	15,99	12,40	51,26	2,27	0,68
5729	0,74	1,24	3,57	12	15,03	11,34	50,1	4,47	1,51
5730	0,45	0,54	2,19	15,12	19,97	11,29	31,68	16,24	2,52
5731	0,44	0,58	1,17	2,53	8,62	9,75	68,32	7,07	1,52
5732	3,33	2,57	7,35	20,70	16,60	8,66	17,11	13,06	10,62
5733	3,43	2,56	4,70	5,78	5,70	8,33	58,91	7,83	2,76
5734	0,27	0,60	1,37	6,33	21,26	19,21	19,31	25,00	6,65
5735	0,00	0,19	1,40	7,67	27,61	16,18	17,00	22,71	7,24
5736	0,05	0,11	0,56	23,24	31,32	12,47	23,87	3,33	5,05
5737	0,04	0,08	0,92	28,09	27,51	11,78	14,71	10,90	5,97
5787	5,14	7,45	17,96	16,24	10,86	7,18	31,87	1,83	1,48
5788	5,62	8,32	17,20	15,36	9,96	7,75	32,37	1,50	1,92

Prema klasifikacijskom modelu koji je predložio Shepard (1954) (Slika 4-5), uzorci 5731 i 5733 klasificiraju se kao silt; uzorci 5732, 5734 i 5735 klasificiraju se kao pjeskoviti silt dok su svi ostali klasificirani kao siltozni pijesak (Tablica 4-6).

Tablica 4-6. Nomenklatura tla po uzorcima

Oznaka uzorka	Shepardova klasifikacija	Soil survey Staff klasifikacija
5728	Siltozni pijesak	Praškasta ilovača
5729	Siltozni pijesak	Praškasta ilovača
5730	Siltozni pijesak	Praškasta ilovača
5731	Silt	Prah
5732	Pjeskoviti silt	Ilovača
5733	Silt	Praškasta ilovača
5734	Pjeskoviti silt	Praškasta ilovača
5735	Pjeskoviti silt	Praškasta ilovača
5736	Pjeskoviti silt	Pjeskovita ilovača
5737	Siltozni pijesak	Pjeskovita ilovača
5787	Siltozni pijesak	Pjeskovita ilovača
5788	Siltozni pijesak	Pjeskovita ilovača

4.6. Selektivno otapanje karbonata

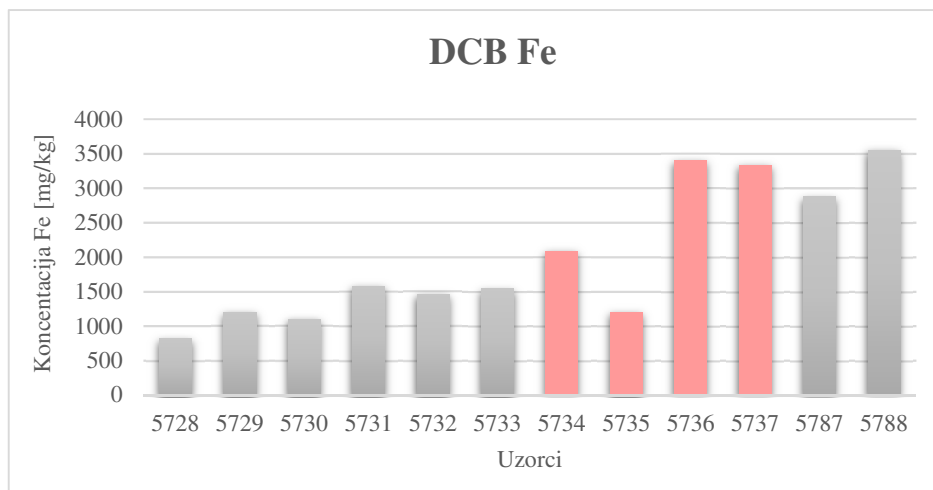
Raspon sadržaja karbonata u uzorkovanim tlima kreće se između 41,72 % i 30,69 %. Prema Tablici 4-7 vidljivo je da nema generalnog trenda povećanja ili smanjenja sadržaja karbonata kako po udaljenosti bušotina tako ni po dubini profila. Na uzorcima s profila 5734, 5735, 5736 i 5737 određivan je i udio karbonata na frakcijama manjim od 0,002 mm, a udio karbonata varira od 5,22 % do 12,33 %. Najmanje karbonata ima tlo uzorkovano na 60 cm dubine.

Tablica 4-7. Udio karbonata po uzorcima

Oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Karbonati (%)	Karbonati (%) Frakcija <0,002 mm
5728	20	32,32	/
5729	20	34,36	/
5730	20	30,69	/
5731	20	27,09	/
5732	20	28,26	/
5733	20	24,87	/
5734	20	35,38	10,23
5735	40	36,77	6,74
5736	60	35,52	5,22
5737	80	41,72	12,33
5787	20	37,49	/
5788	20	34,86	/

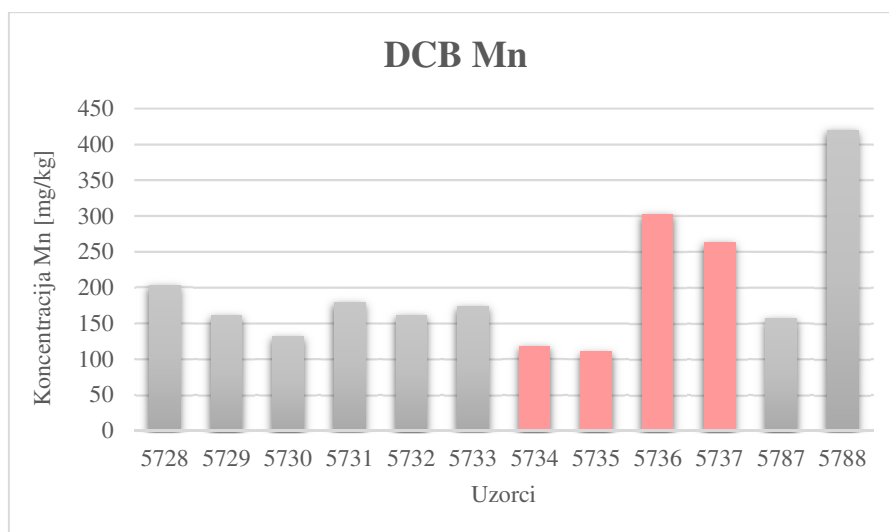
4.7. Rezultati željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije (DCB)

Vrijednost za DCB topivo željezo po uzorcima kreće se od najviše vrijednosti u uzorku 5788 i iznosi 3553,68 mg/kg (Slika 4-7) , pa sve do najniže vrijednosti 819 mg/kg u uzorku 5728. Na profilu se ne uočava tendencija niti rasta niti smanjenja koncentracije Fe s porastom dubine.



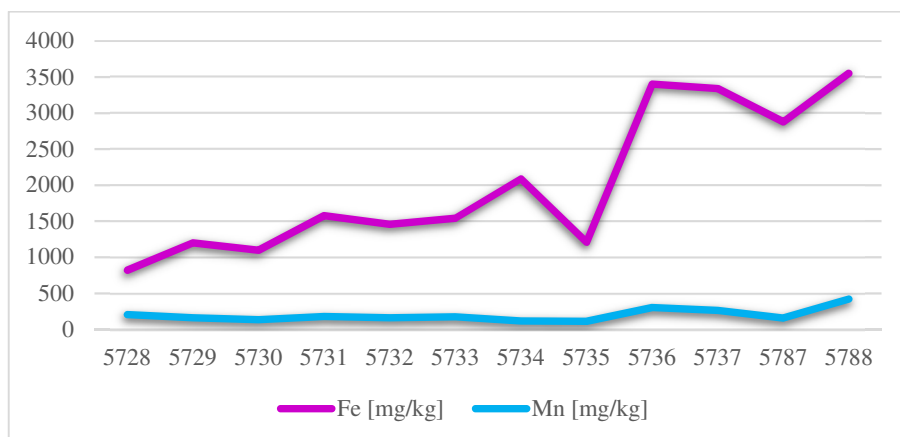
Slika 4-7. Distribucija ditionit topivog Fe

Vrijednosti koncentracije mangana po profilu generalno rastu s dubinom. Uzimajući u obzir sve uzorke, najniža koncentracija mangana je u uzorku 5735 i ona iznosi 10,92 mg/kg, dok je najviša vrijednost u uzorku 5788 i ona iznosi 420,20 mg/kg (Slika 4-8).



Slika 4-8. Distribucija ditionit topivog Mn

Usporedbom vrijednosti (Slika 4-9) ditionit topivog Mn i Fe uočava se da u uzorci s većom koncentracijom željeza imaju manju koncentraciju mangana i obrnuto.



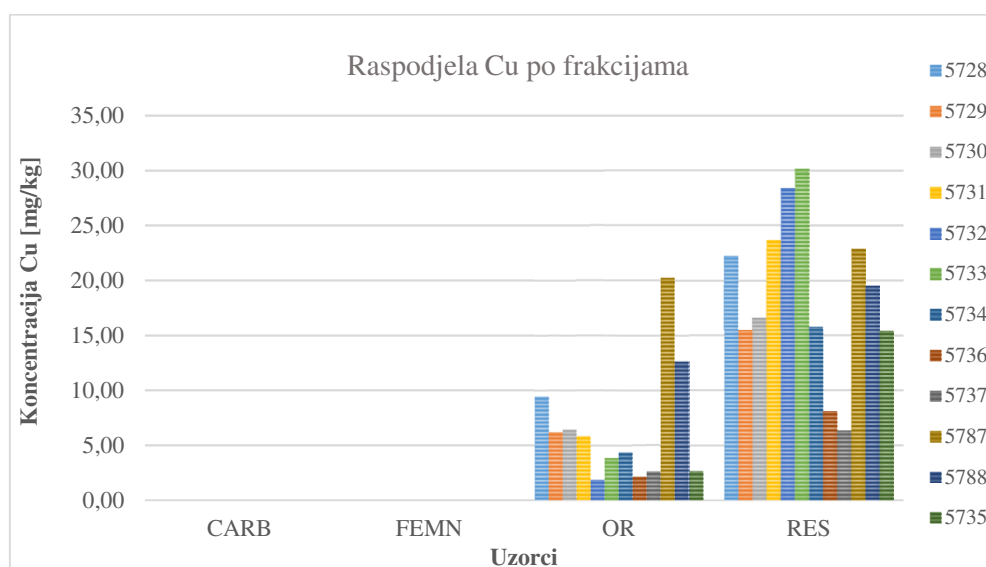
Slika 4-9. Distribucija ditionit topivog Fe i Mn

4.8. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize

Raspodjela koncentracije elemenata u uzorcima dobivena metodom sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR) prikazana je u tabličnom i grafičkom obliku.

Bakar (Cu)

Koncentracija bakra najzastupljenija je u rezidualnoj frakciji (RES) na kojoj se jasno uočava tendencija smanjenja koncentracije s dubinom profila (Slika 4-10). Manja koncentracija bakra je u reduktivnoj frakciji (OR), dok je u ostalim frakcijama vrijednost koncentracije bakra ispod granice detekcije (IGD) instrumenta (Tablica 4-8).



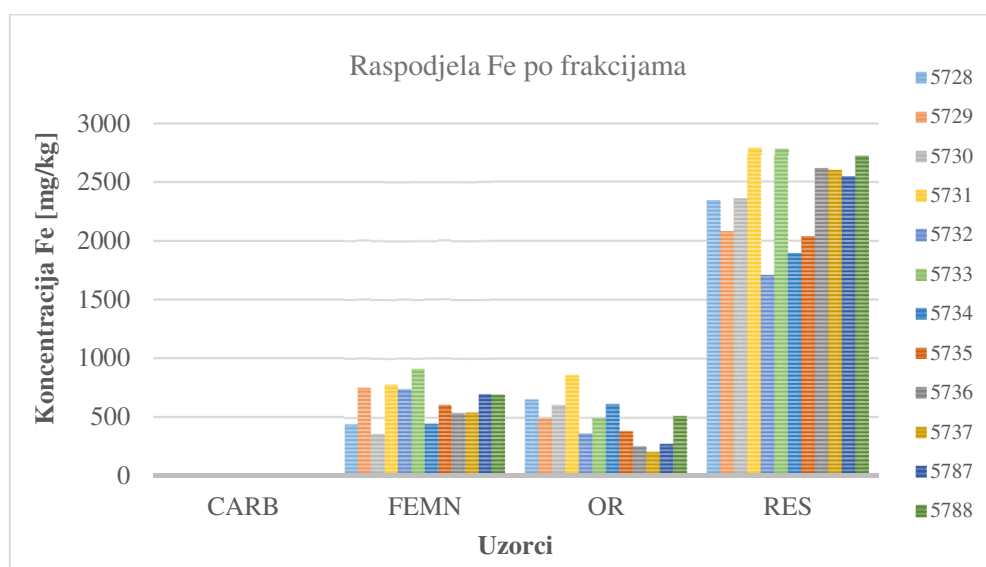
Slika 4-10. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Tablica 4-8. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)
5728	20	IGD	IGD	9,39	22,27
5729	20	IGD	IGD	6,17	15,49
5730	20	IGD	IGD	6,40	16,62
5731	20	IGD	IGD	5,78	23,68
5732	20	IGD	IGD	1,85	28,34
5733	20	IGD	IGD	3,83	30,11
5734	20	IGD	IGD	4,32	15,78
5735	40	IGD	IGD	2,63	15,38
5736	60	IGD	IGD	2,12	8,10
5737	80	IGD	IGD	2,58	6,35
5787	20	IGD	IGD	20,23	22,88
5788	20	IGD	IGD	12,59	19,53

Željezo (Fe)

Vrijednosti sekvencijske ekstrakcijske analize za željezo prikazane su u tablici 4-9. Željezo se najviše vezalo za rezidualnu frakciju, u karbonatnoj frakciji je koncentracija ispod granice detekcije instrumenta (Slika 4-11). Distribucija Fe po frakcijama je $REZ > OR > FEMN$. Za analizirane sekvencijske frakcije ne uočava se jasan trend raspodjele koncentracija s dubinom profila.



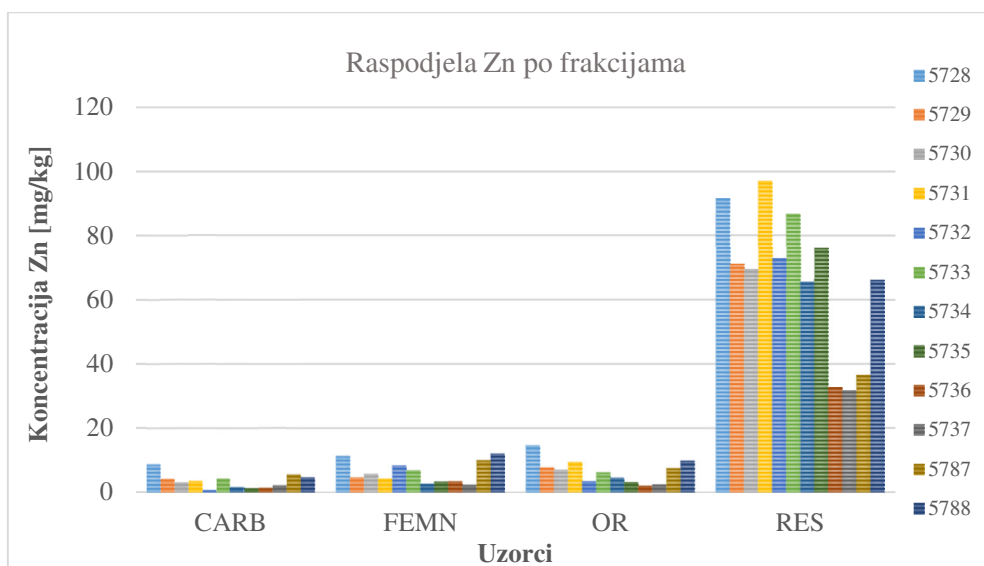
Slika 4-11. Raspodjela koncentracije Fe (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Tablica 4-9. Raspodjela koncentracije Fe (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)
5728	20	IGD	440,85	651,86	2341,72
5729	20	IGD	750,03	487,86	2080,28
5730	20	IGD	356,71	603,28	2357,32
5731	20	IGD	776,25	857,47	2791,76
5732	20	IGD	736,61	363,03	1710,04
5733	20	IGD	910,09	491,61	2782,57
5734	20	IGD	445,81	611,10	1892,81
5735	40	IGD	601,73	381,80	2036,24
5736	60	IGD	536,74	254,22	2616,67
5737	80	IGD	543,24	207,03	2597,86
5787	20	IGD	696,13	276,63	2543,28
5788	20	IGD	691,27	509,65	2716,42

Cink (Zn)

Cink je prisutan u svim frakcijama (Slika 4-12). Najviše su koncentracije u rezidualnoj frakciji dok su najniže koncentracije izmjerene u karbonatnoj frakciji (Tablica 4-10). Po profilu, porastom dubine uočava se pad vrijednosti koncentracije cinka. Distribucija Zn po frakcijama je: RES > FEMN > OR > CARB za uzorke 5728, 5729, 5730, 5731, 5734 i 5737, a za uzorke 5732, 5733, 5735, 5736, 5787 i 5788 distribucija je RES > OR > FEMN > CARB.



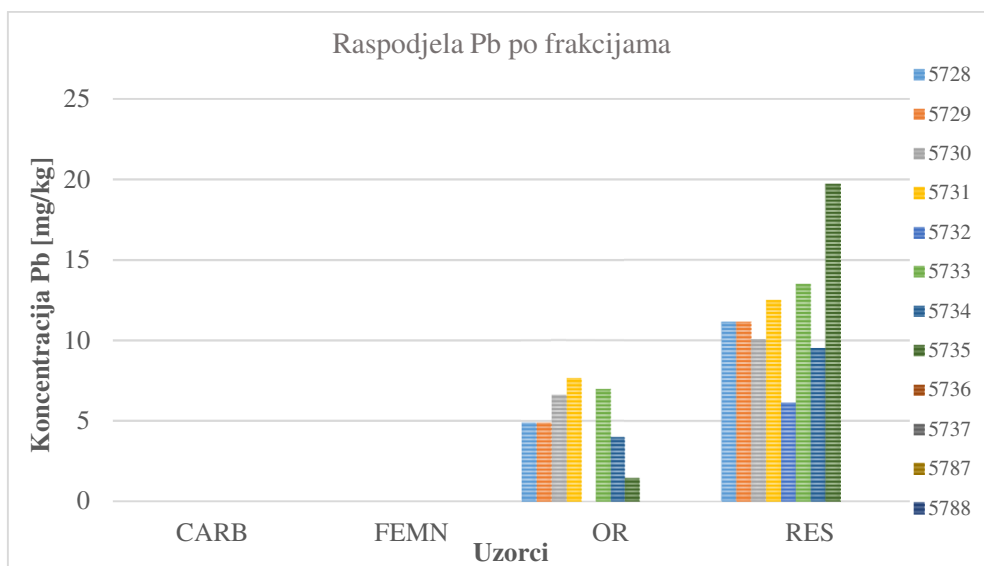
Slika 4-12. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Tablica 4-10. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)
5728	20	8,62	11,24	14,51	91,50
5729	20	4,03	4,54	7,60	71,16
5730	20	2,94	5,68	6,89	69,59
5731	20	3,44	4,12	9,29	96,88
5732	20	0,66	8,37	3,46	72,84
5733	20	4,16	6,79	6,13	86,74
5734	20	1,49	2,55	4,39	65,57
5735	40	1,26	3,30	3,16	76,03
5736	60	1,22	3,33	1,94	32,78
5737	80	2,05	2,20	2,33	31,78
5787	20	5,45	9,93	7,48	36,63
5788	20	4,66	12,05	9,81	66,02

Olovo (Pb)

Raspodjela koncentracije olova prikazana je na slici 4-13. Vrijednost koncentracije Pb je u karbonatnoj (CARB) i oksidativnoj (FEMN) frakciji za sve uzorke ispod granice detekcije instrumenta (Tablica 4-11). U rezidualnoj frakciji izmjerene su najviše koncentracije u gotovo svim uzorcima. Uzorak 5728 ima najvišu vrijednost koncentracije Pb u reduktivnoj frakciji. U uzorcima 5736, 5737, 5787 i 5788 vrijednosti olova su u sve četiri frakcije ispod granice detekcije instrumenta.



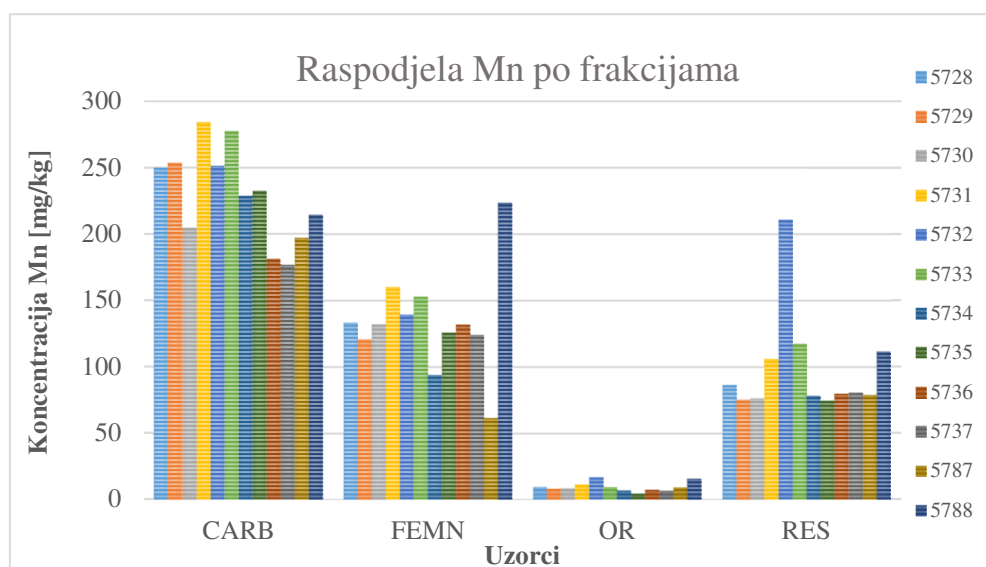
Slika 4-13. Raspodjela koncentracije Pb (mg/kg) po frakcijama

Tablica 4-11. Raspodjela koncentracije Pb (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)
5728	20	IGD	IGD	17,28	12,79
5729	20	IGD	IGD	4,87	11,15
5730	20	IGD	IGD	6,59	10,06
5731	20	IGD	IGD	7,63	12,48
5732	20	IGD	IGD	IGD	6,15
5733	20	IGD	IGD	6,96	13,48
5734	20	IGD	IGD	3,98	9,52
5735	40	IGD	IGD	1,45	19,69
5736	60	IGD	IGD	IGD	IGD
5737	80	IGD	IGD	IGD	IGD
5787	20	IGD	IGD	IGD	IGD
5788	20	IGD	IGD	IGD	IGD

Mangan (Mn)

Raspodjela koncentracije mangana po frakcijama je slijedeća: CARB > FEMN > RES (Slika 4-14). Najveću koncentraciju mangana ima karbonatna frakcija, dok najnižu vrijednost koncentracije za sve uzorke ima reduktivna frakcija (Tablica 4-12). Uz željezo, mangan je element s najvećom koncentracijom po frakcijama. Najveća koncentracija mangana je zabilježena u CARB frakciji uzorka 5733 i iznosi 277,36 ppm.



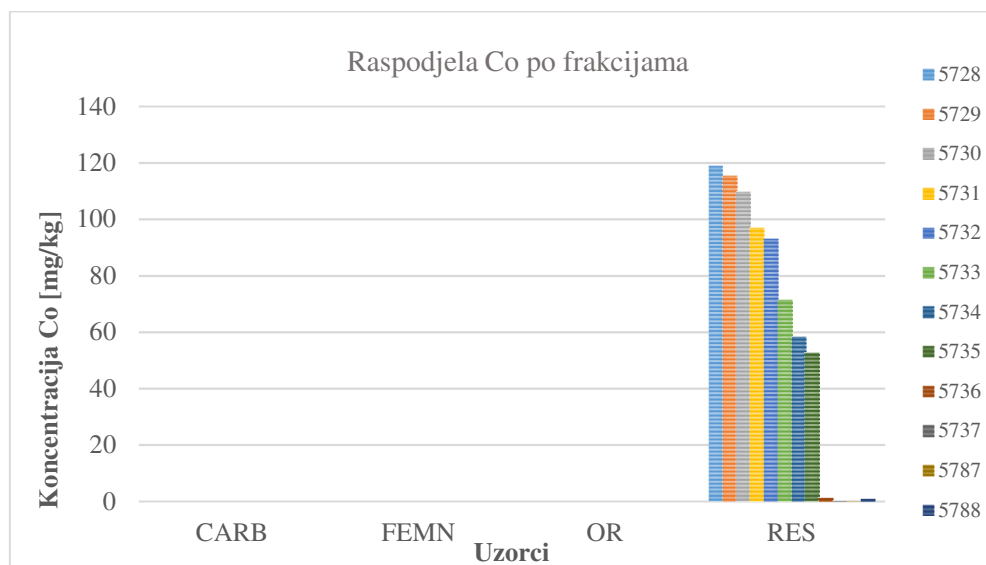
Slika 4-14. Raspodjela koncentracije Mn (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Tablica 4-12. Raspodjela koncentracije Mn (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)
5728	20	249,64	133,09	9,50	86,31
5729	20	253,66	120,40	8,19	75,22
5730	20	204,78	131,74	8,39	76,06
5731	20	283,90	159,91	11,08	105,70
5732	20	251,38	138,99	16,68	210,57
5733	20	277,36	152,60	9,14	117,06
5734	20	228,76	93,81	6,74	78,04
5735	40	231,97	125,62	4,29	74,40
5736	60	180,82	131,71	7,22	79,59
5737	80	176,05	123,97	6,61	80,35
5787	20	196,87	61,30	8,82	78,70
5788	20	214,32	223,73	15,59	111,39

Kobalt (Co)

Vrijednost koncentracije kobalta izmjerena je jedino u rezidualnoj frakciji (Slika 4-15). U CARB, FEMN i OR frakciji vrijednost koncentracije je ispod granice detekcije instrumenta. U RES frakciji se uočava smanjenje koncentracije s porastom dubine po profilu.



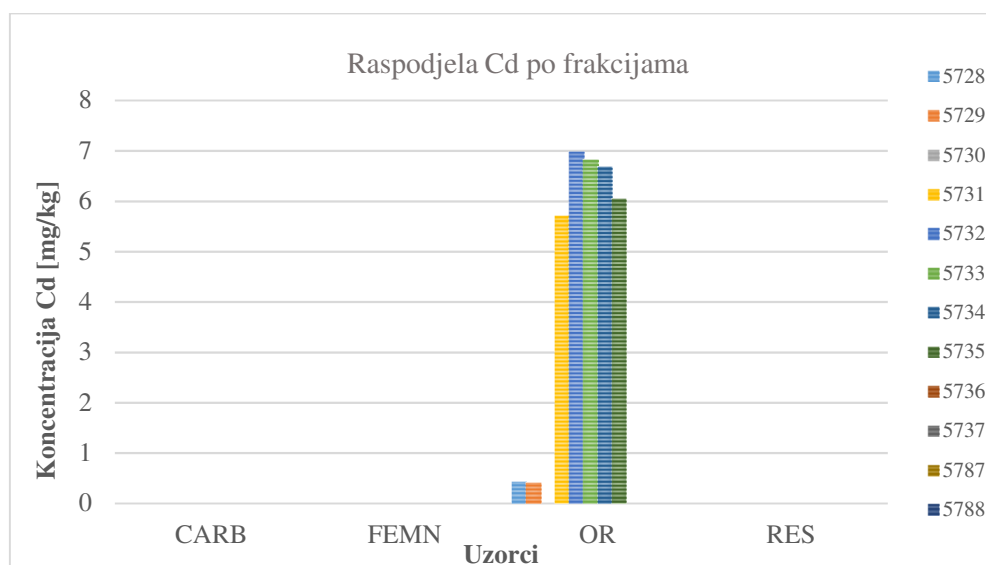
Slika 4-15. Raspodjela koncentracije Co (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Tablica 4-13. Raspodjela koncentracije Co (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)
5728	20	IGD	IGD	IGD	118,72
5729	20	IGD	IGD	IGD	115,46
5730	20	IGD	IGD	IGD	109,69
5731	20	IGD	IGD	IGD	96,93
5732	20	IGD	IGD	IGD	93,05
5733	20	IGD	IGD	IGD	71,27
5734	20	IGD	IGD	IGD	58,52
5735	40	IGD	IGD	IGD	52,53
5736	60	IGD	IGD	IGD	0,96
5737	80	IGD	IGD	IGD	0,17
5787	20	IGD	IGD	IGD	0,02
5788	20	IGD	IGD	IGD	0,76

Kadmij (Cd)

Vrijednosti koncentracije kadmija (Slika 4-16) izmjerene su jedino u reduktivnoj frakciji i to za uzorke 5728, 5729, 5730, 5731, 5732, 5733, 5734 i 5735. U svim ostalim frakcijama, za sve uzorke, vrijednost koncentracije kadmija je ispod granice detekcije instrumenta (Tablica 4-14).



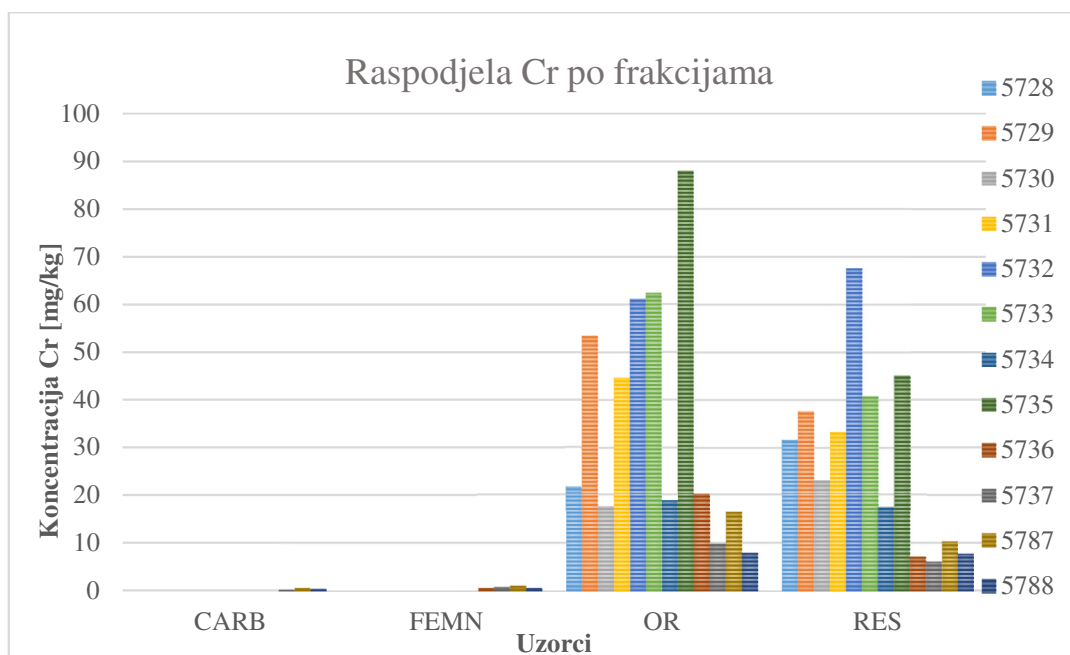
Slika 4-16. Raspodjela koncentracije Cd (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Tablica 4-14. Raspodjela koncentracije Cd (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)
5728	20	IGD	IGD	0,42	IGD
5729	20	IGD	IGD	0,42	IGD
5730	20	IGD	IGD	IGD	IGD
5731	20	IGD	IGD	5,71	IGD
5732	20	IGD	IGD	6,97	IGD
5733	20	IGD	IGD	6,82	IGD
5734	20	IGD	IGD	6,68	IGD
5735	40	IGD	IGD	6,04	IGD
5736	60	IGD	IGD	IGD	IGD
5737	80	IGD	IGD	IGD	IGD
5787	20	IGD	IGD	IGD	IGD
5788	20	IGD	IGD	IGD	IGD

Krom (Cr)

Vrijednosti koncentracije kroma prikazane su na tablici 4-15 i slici 4-17. U uzorcima 5728, 5729, 5730, 5731, 5732, 5733, 5734 i 5735 vrijednost kroma za CARB i FEMN frakciju je ispod detekcije instrumenta. U uzorku 5736 samo je vrijednost za karbonatnu frakciju ispod granice detekcije instrumenta. Generalni trend smanjenja ili povećanja vrijednosti koncentracija po frakcijama za Cr nije uočena.



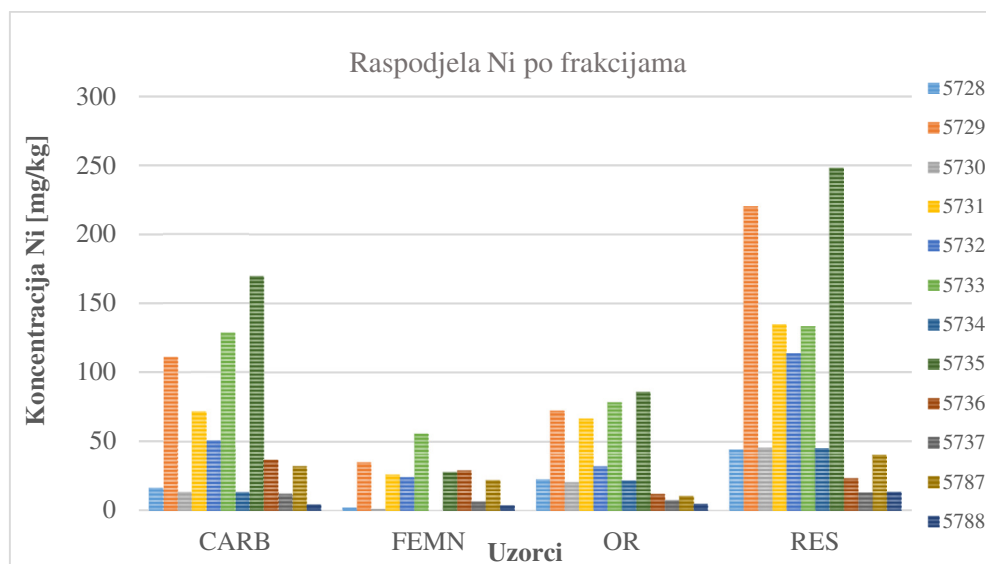
Slika 4-17. Raspodjela koncentracije Cr (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Tablica 4-15. Raspodjela koncentracije Cr (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)
5728	20	IGD	IGD	21,67	31,66
5729	20	IGD	IGD	53,48	37,51
5730	20	IGD	IGD	17,44	23,19
5731	20	IGD	IGD	44,54	33,25
5732	20	IGD	IGD	61,00	67,53
5733	20	IGD	IGD	62,35	40,67
5734	20	IGD	IGD	18,79	17,33
5735	40	IGD	IGD	87,95	45,01
5736	60	IGD	0,64	20,08	7,05
5737	80	0,26	0,78	9,77	6,02
5787	20	0,63	1,07	16,31	10,19
5788	20	0,39	0,60	7,90	7,67

Nikal (Ni)

Raspodjela koncentracije nikla po frakcijama u većini uzoraka prati trend: RES > OR > CARB > FEMN (Slika 4-18). Osim uzorka 5734 u FEMN frakciji, svi uzorci bilježe pozitivne vrijednosti koncentracije Ni (Tablica 4-16). Na profilu, porastom dubine, nije uočen nikakav trend povećanja ni smanjenja vrijednosti koncentracija.



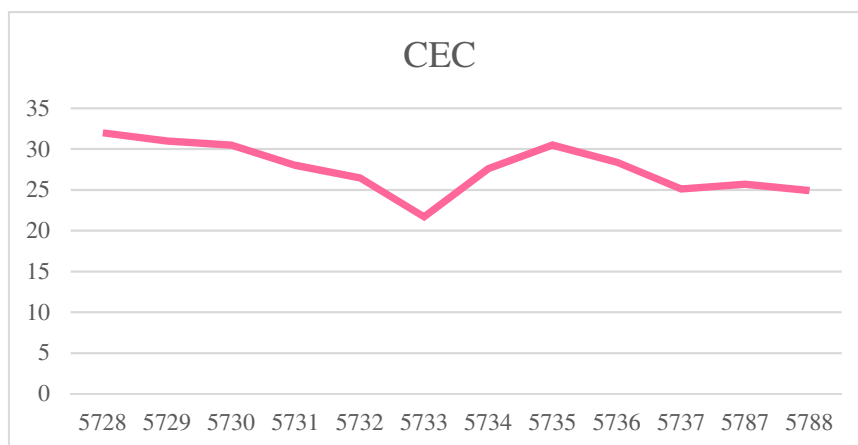
Slika 4-18. Raspodjela koncentracije Ni (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Tablica 4-16. Raspodjela koncentracije Ni (mg/kg) u frakcijama uzoraka

Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)
5728	20	16,12	1,57	21,85	44,25
5729	20	110,83	34,20	72,28	220,35
5730	20	13,14	0,71	19,92	45,58
5731	20	71,40	25,30	66,37	134,79
5732	20	50,47	23,55	31,11	113,69
5733	20	128,12	55,58	78,22	133,61
5734	20	13,01	IGD	21,14	45,09
5735	40	169,43	26,96	85,77	248,05
5736	60	35,76	28,36	11,45	22,73
5737	80	11,13	6,12	6,99	12,84
5787	20	31,50	21,47	9,97	39,82
5788	20	3,94	3,38	4,51	13,02

4.9. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene (CEC)

U tablici 4-17. prikazane su vrijednosti kapaciteta kationske izmjene za istraživane uzorke. Najvišu vrijednost kapaciteta kationske zamjene ima uzorak 5728 i iznosi 32 mmol/100 g. Kapaciteti kationske izmjene su u svim uzorcima podjednaki i kreću se od 21,7 do 32 mmol/100g (Slika 4-19).



Slika 4-19. Raspodjela vrijednosti kapaciteta kationske izmjene po uzorcima

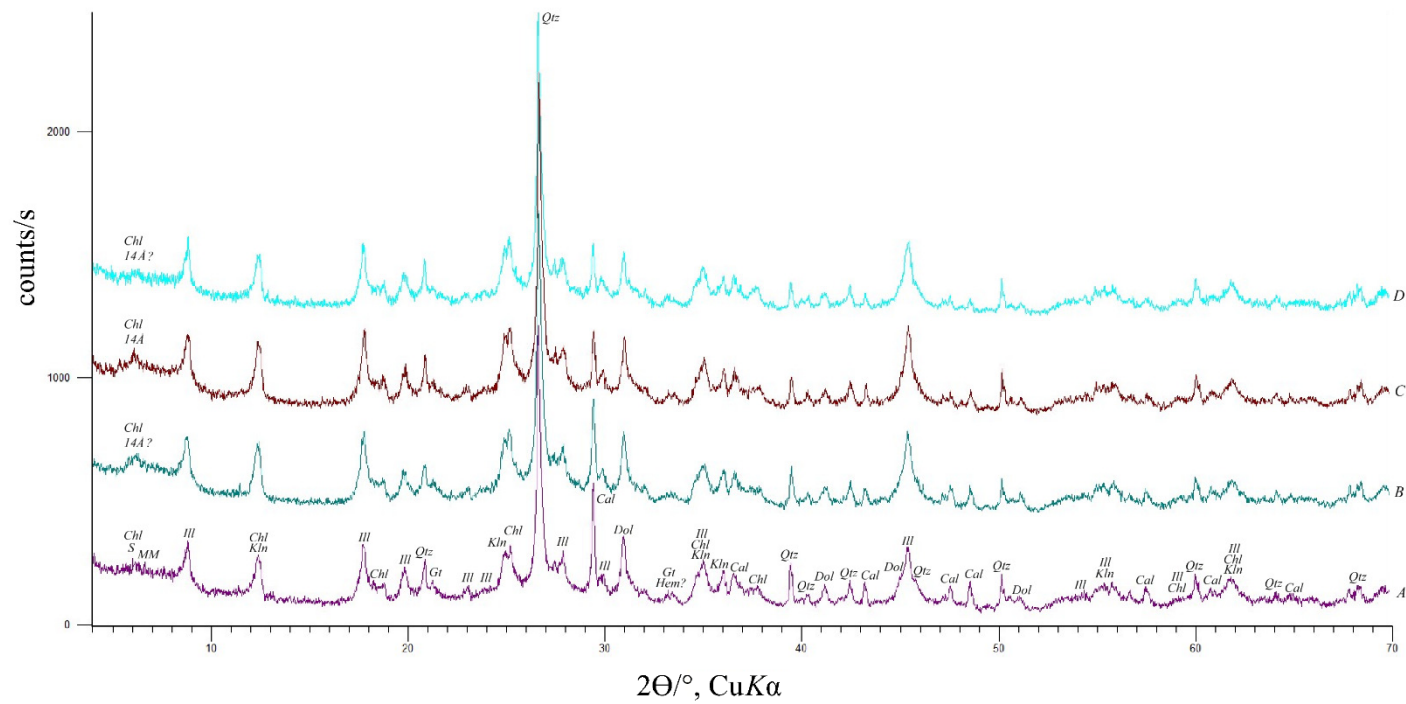
Tablica 4-17. Srednje vrijednosti kapaciteta kationske izmjene

Oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja	Kapacitet ionske izmjene (mmol/100g)
5728	20	32
5729	20	31
5730	20	30,5
5731	20	28
5732	20	26,5
5733	20	21,7
5734	20	27,6
5735	40	30,5
5736	60	28,4
5737	80	25,1
5787	20	25,7
5788	20	24,9

4.10. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prah

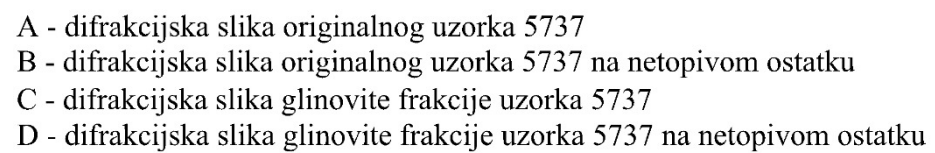
Mineralni sastav tla određen je rendgenskom difrakcijom na prahu (XDR) i to na originalnim uzorcima te na frakciji čestica $< 2 \mu\text{m}$. Kako bi se provela detaljnija i preciznija analiza mineraloškog sastava na uzorcima su provedeni dodatni tretmani nakon kojih su uzorci ponovo snimani (Slike 4-20 – 4-21). Rezultati analiza ukazuju na približno isti mineralni sastav. Uzorci sadrže: kalcit (*Cal*); dolomit (*Dol*); Kvarc (*Qtz*); plagioclase (*Pl*); tinjčaste minerale (*T/Il*); kaolinit (*Kln*); filosilikate (14\AA (*S*, *Vrm*)); klorit (*Chl*); miješano-slojne minerale (*MM*) te amorfnu tvar (*AC*). Osim navedenog, u uzorku 5729 i 5737 se pronalazi kalijev feldspat (*Kfs*). U uzorcima 5728, 5729, 5732 i 5788 postoje indicije za prisutnost amfibola (*Amp*). U uzorcima 5732, 5733, te u profilu (5734, 5735, 5736 i 5737) prisutan je goethit (*Gt*). U svim uzorcima osim 5787 i 5788 postoje indicije za prisutnost hematita. Filosilikati su prisutni u svim uzorcima, međutim, radi nesigurnosti u točnu identifikaciju u tablici su im dodijeljeni upitnici (Tablica 4-16). Sigurna je prisutnost nekih od 14\AA mineralnih faza pa to mogu biti primjerice smektit i/ili vermikulit. Postojanje smektita sigurno je jedino u uzorku 5737. U svim je uzorcima dominantan dolomit kojeg u svim uzorcima ima više nego kalcita. S obzirom da su karbonati dominantni oni su otapani radi bolje i točnije interpretacije te točnijeg određivanja pojedinih udjela mineralnih faza (Tablica 4-18).

Glinovita frakcija ($< 2 \mu\text{m}$) sadrži: karbonate (kalcit i dolomit), kvarc, goethit, filosilikate - 14\AA minerale (smektit i/ili vermikulit), ilitični materijal (10\AA), klorite, minerale glina (kaolinit) i miješano-slojne minerale (klorit-vermikulit). I u glinovitoj frakciji postoje indicije za sadržaj hematita, ali se ne može tvrditi sa sigurnošću pa su označeni sa znakom upitnika (Tablica 4-19). Osim na originalnom uzorku, rendgenska analiza je provedena i na glinovitoj frakciji nakon otapanja karbonata (Tablica 4-20).

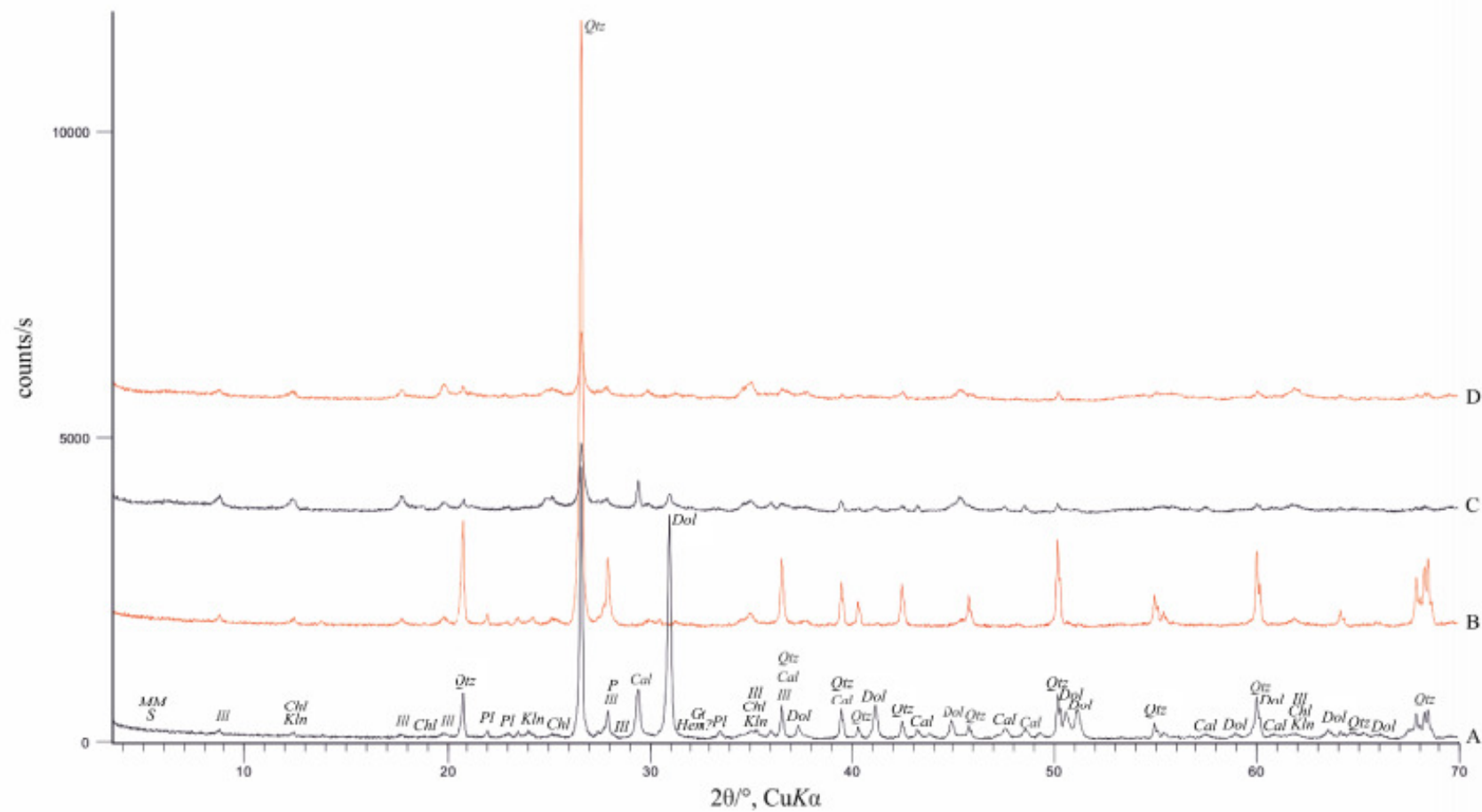


- A - difrakcijska slika glinovite frakcije uzorka 5737
- B - difrakcijska slika glinovite frakcije uzorka 5736
- C - difrakcijska slika glinovite frakcije uzorka 5735
- D - difrakcijska slika glinovite frakcije uzorka 5734

Slika 4-22. Difrakcijske slike glinovite frakcije 5737-5734

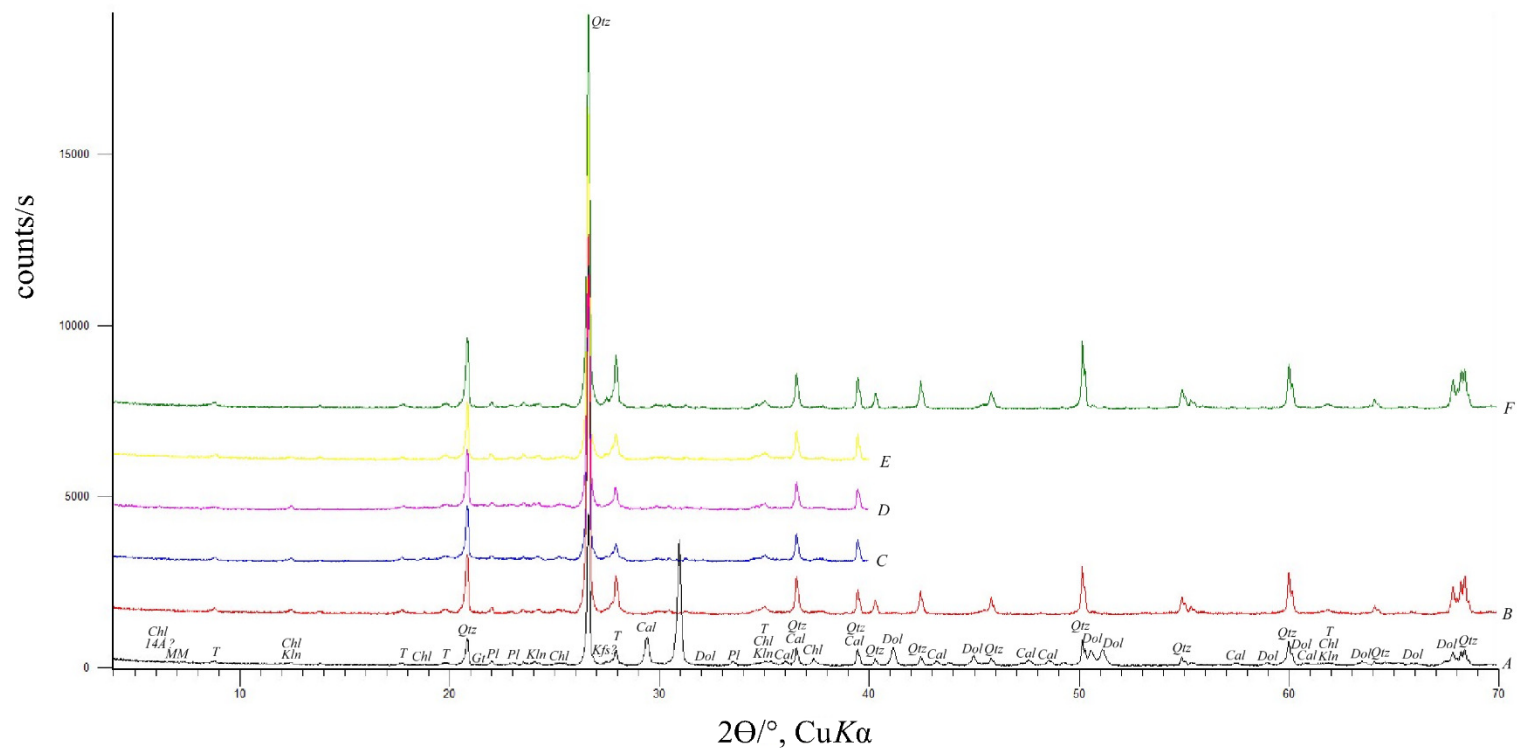


62



- A - difrakcijska slika originalnog uzorka 5737
 B - difrakcijska slika originalnog uzorka 5737 na netopivom ostatku
 C - difrakcijska slika glinovite frakcije uzorka 5737
 D - difrakcijska slika glinovite frakcije uzorka 5737 na netopivom ostatku

Slika 4-24. Difrakcijske slike uzorka 5737 na netopivom ostatku



A - difrakcijska slika originalnog uzorka 5737

B - difrakcijska slika originalnog uzorka 5737 na netopivom ostatku

C - difrakcijska slika netopivog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 % - tnoj octenoj kiselini, tretiranog glicerinom

D - difrakcijska slika netopivog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 % - tnoj octenoj kiselini, tretiranog etilenglikolom

E - difrakcijska slika netopivog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 % - tnoj octenoj kiselini, žarenog 2 sata na 600°

F - difrakcijska slika netopivog ostatka dobivenog 24 - satnim otapanjem uzorka u toploj 18% - tnoj HCl
(uzorak je prehodno otapan u 5% - tnoj octenoj kiselini)

Slika 4-25. Difrakcijske slike uzorka 5737 sa svim tretmanima

Tablica 4-17. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima

Uzorak	Cal mas. %	Dol mas. %	Qtz mas. %	Pl mas. %	Kfs	Amp	Gt	Hem	T	Kln	14Å Vrm i /ili S	Chl	MM	AC
5728	7	25	22	7	?	?	?		++/+++	+	?	++	?	+
5729	7	27	24	11	+	?	?		++/+++	+	?	++	+	+
5730	6	24	24	6	?	-	?		++/+++	+	+ Vrm?	++	+	+
5731	6	21	21	8	?	-	?		++/+++	+	?	++	+	+
5732	6	22	20	8	?	?	+	?	+ /++	-	?	+ /++	+	+
5733	12	13	23	6	?	-	+ Gt i/ili Hem		++/+++	+	+ S?	++	+	+
5734	5	30	24	7	?	-	+	?	+ /++	+	?	+ /++	+	+
5735	6	31	26	8	?	-	+	?	+ /++	+	+	+ /++	+	+
5736	6	29	28	11	?	-	+	?	+	+	?	+	+	+
5737	7	34	26	8	+	-	+	?	+	+	+ S	+ /++	+	+
5787	8	29	27	6	?	?	-	-	+	-	-	+ /++	+	+
5788	10	25	20	6	?	-	-	-	++	+	?	+ /++	+	+

? - postoje indicije o prisutnosti minerala, ali ne može se tvrditi sa sigurnošću

+ - do 10 mas. %

++ - od 10 do 20 mas. %

+++ - više od mas. 20 %

Tablica 4-18. Rezultati analize mineralnog sastava na netopivom ostatku

Uzorak	Qtz mas %	Pl mas %	Kfs	Amp	Gt	Hem	T	Kln	14Å Vrm i /ili S	Chl	MM	AC
5728 N	32	11	?	?	?		+++	+	?	++/+++	?	+
5729 N	37	16	+	?	?		+++	+	?	++/+++	+	+
5730 N	35	8	?	-	?		+++	+	+ Vrm?	++/+++	+	+
5731 N	29	11	?	-	?		+++	+	?	++/+++	+	+
5732 N	28	11	?	?	+	?	++	-	?	++	+	+
5733 N	30	8	?	-	+ Gt i/ili Hem		+++	+	+ S?	++/+++	+	+
5734 N	37	11	?	-	+	?	++	+	?	++	+	+
5735 N	41	13	?	-	+	?	++	+	+	++	+	+
5736 N	44	17	?	-	+	?	+ /++	+	?	+ /++	+	+
5737 N	45	14	+	-	+	?	++	+	+ S	++	+	+
5787 N	43	10	?	?	-	-	+ /++	-	-	++	+	+
5788 N	30	9	?	-	-	-	+++	+	?	++	+	+

? - postoje indicije o prisutnosti minerala, ali ne može se tvrditi sa sigurnošću

+ - do 10 mas. %

++ - od 10 do 20 mas. %

+++ - više od mas. 20 %

Tablica 4-19. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije (< 2 µm) na originalnom uzorku

Uzorak	Cal mas %	Dol mas %	Qtz Mas %	Gt	Hem	Ill	Kln	14Å Vrm i /ili S	Chl	MM	AC
5734	5	5	6	+	?	+++	+	?	+++	++	+
5735	3	4	4	+	?	+++	+	+	+++	+ /+++	+
5736	3	2	5	+	?	+++	+	?	+++	++	+
5737	5	7	5	+	?	+++	+	+ S	+++	+ /+++	+

Tablica 4-20. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije (< 2 µm) na neotopivom ostatku

Uzorak	Qtz mas %	Gt	Hem	Ill	Kln	14Å Vrm i /ili S	Chl	MM	AC
5734 <2µm N	7	+	?	+++	+	?	+++	++	+
5735 <2µm N	5	+	?	+++	+	+	+++	+ /+++	+
5736 <2µm N	4	+	?	+++	+	?	+++	++	+
5737 <2µm N	5	+	?	+++	+	+ S	+++	+ /+++	+

? - postoje indicije o prisutnosti minerala, ali ne može se tvrditi sa sigurnošću

+ - do 10 mas. %

++ - od 10 do 20 mas. %

+++ - više od mas. 20 %

5. Diskusija

Provedena terenska i laboratorijska istraživanja u sklopu ovog rada napravljene su s ciljem određivanja mineraloških i geokemijskih značajki tla. U tu svrhu uzorkovano je 12 uzoraka, s 8 različitih lokacija u blizini ZOV-a kako bi se ustvrdilo utječe li poljoprivreda, postrojenje ZOV-a te ostale industrije u blizini na kvalitetu tla, s obzirom da se sama lokacija nalazi u III zoni sanitarne zaštite.

Reakcija tla ima veliki utjecaj na kemijska, fizikalna i biološka svojstva tla, tj. na kemijsko trošenje minerala, tvorbu sekundarnih minerala, proces humifikacije, pokretljivosti hranjivih tvari kao i na aktiviranje ekološki aktivnih elemenata (Al, Mn, Fe i dr.) odnosno elemenata koji su u normalnim količinama više ili manje prisutni u tlu. Procesom zakiseljavanja nastaje niz problema u ishrani bilja gdje najčešće suvišak H^+ iona na adsorpcijskom kompleksu aktivira ione aluminija i željeza koji u većim količinama djeluju otrovno na biljke tako što blokiraju snabdjevanje fosforom i drugim elementima. Aktivna kiselost daje informaciju o osnovnoj pH reakciji tla koja utječe na adsorpcijski kompleks, a preko njega i na strukturu tla i njegova biološka svojstva. Posredan utjecaj pH reakcije tla ogleda se u promjeni raspoloživosti biogenih (C, O, H, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, Al, B, Mn, Zn, Cu, Mo, Cl i Ni), tj. za biljku neophodnih kemijskih elemenata ili u promjeni aktivnosti mikroorganizama tla (Pavlović, 2010).

Vrijednost pH je u svim uzorcima podjednaka, te su uzorci neutralni do blago lužnati. Lužnatost se lagano povećava dubinom. Alkalnost tla se dovodi u neposrednu vezu s prisutnošću magnezijevih i kalcijevih karbonata (Pavlović, 2010). Kapacitet kationske zamjene (CEC) je u neposrednoj vezi s glinovitom frakcijom i organskom materijom (Bergsten, 2006).

Relativno više vrijednosti kapaciteta kationske izmjene potvrđene su granulometrijskim sastavom, ali i rezultatima rendgenske analize mineralnog sastava. U tlima koja sadrže uglavnom kaolinit, CEC iznosi oko 10 meq/100 g, dok se u tlima koja sadrže ilit i smektit kreće između 25 i 100 meq/100 g. Kapacitet kationskih izmjene organskih tla je vrlo visok, od 250 do 400 meq/100 g (Moore, 1998). Budući da je granulometrijska analiza pokazala da se uzorci tla dominantno sastoje od praha i gline, a analiza mineralnog sastava da u tlu ima smektit, ilita, vermikulita, kaolinita te klorita, dobivene vrijednosti CEC-a od 21,7 do 32 meq/100 g su očekivane. Tla s tim rasponom CEC-a imaju veći sadržaj sitnozrnatih čestica,

veću sposobnost zadržavanja hranjivih tvari, veći kapacitet zadržavanja vode te u njima teže dolazi do promjene pH (CUCE, 2007).

Prisustvo karbonata u svim uzorcima ukazuje na to da je puferski kapacitet analiziranog tla relativno visok i da ono dobro može akomodirati eventualno zakiseljavanje (npr. kisele kiše, onečišćenje uslijed akcidentnih situacija i sl.). Tome u prilog idu i rezultati mjerenja reakcije tla u H₂O i 1M KCl koja je u oba profila blago bazična.

Otapanjem u ditionit-citrat-bikarbonatu dokazano je prisustvo dobro kristaliziranih Fe-oksida (hematit, getit) koji nisu uočeni na svim rendgenskim snimkama. Analizom mineralnog sastava utvrđen dominantan udio klorita u uzorcima, pa se pretpostavlja se da je klorit najvažniji izvor željeza koje sudjeluje u formiranju oksida. Tome u prilog ide i prisustvo klorit-vermikulita (miješanoslojni mineral), koji nastaje destabilizacijom i trošenjem klorita (Rubinić et al., 2013). Dok je za Fe-oksidi karakteristično pojavljivanje u formi dobro kristaliziranih minerala, Mn-oksidi se dominantno pojavljuju u loše kristaliziranim formama (vezani za organske ili anorganske komplekse).

Rendgenska difrakcija na prahu (XRD) provedena je na originalnim uzorcima te na frakciji čestica dimenzija manjih od 2 µm. Kako bi se točnije odredio mineralni sastav uzoraka, provedeni su i dodatni tretmani. Rezultati analize pokazali su kako se radi o uzorcima gotovo identičnog mineralnog sastava. U globalnim uzorcima dominiraju karbonati, dolomit i kalcit, tinjčasti minerali (muskovit), klorit, kvarc te miješano-slojni minerali (pravilnih i nepravilnih interstratifikacija). Postoji indicija za interstratifikaciju klorita i vermikulita na što ukazuje difuzna linija na 14 Å. U uzorcima su identificirani i plagioklasi, kaolinit (osim u uzorcima 5732 i 5787), u uzorcima 5732, 5733, 5734, 5735, 5736 i 5737 identificiran je goethit dok za postojanje hematita nema jasnih indicija. Također, kod pojedinih uzoraka postoje indicije za kalijev feldspat, ali se samo za uzorke 5729 i 5737 utvrdilo njegovo postojanje sa sigurnošću. Osim indicija s rendgenskih snimaka, u prilog pretpostavke da uzorci tla sadrže hematit ide i pronalazak crvenkasto-smeđe-žutih nakupina tla u uzorcima tla tijekom terenskih istraživanja. Glinovita frakcija manja od 2 µm sadrži: karbonate - kalcit i dolomit, kvarc, goethit, filosilikate - 14 Å minerale (smektit i vermikulit), ilitični materijal (10 Å), klorite i minerale glina (kaolinit) te miješanoslojne minerale (klorit-vermikulit). Postoje blage indicije za postojanje feldspata u glinovitoj frakciji. Prema rezultatima granulometrijske analize i analize mineralnog sastava može se zaključiti kako se zbog manjeg udjela glinovite frakcije, tinjci i kloriti nalaze i u krupnijoj frakciji tla, dok se kaolinit

nalazi u sitnijoj (glinovitoj) frakciji. Iz istog razloga pretpostavlja se da je većina filosilikata dioktaedrijska.

5.1. Analiza po elementima

Obradom rezultata sekvencijske ekstrakcijske analize dobiveni su korisni podaci o raspodjeli Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb i Zn u četiri frakcije tla: karbonatnoj (CARB), oksidativnoj (FEMN), reduktivnoj (OR/SUL) te u rezidualnoj frakciji (RES).

Rezultati dobiveni pomoću BCR-a uspoređivani su s graničnim vrijednostima za onečišćena tla propisanim pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14). Usporedba je provedena na dva načina. Prvi dio se odnosi na elemente koji su u standardnim uvjetima okoliša dostupni. Taj dio ukupne koncentracije elementa dobiva se zbrajanjem koncentracije pojedinog elementa u prva tri koraka sekvencijske ekstrakcijske analize ($\Sigma = \text{CARB} + \text{FEMN} + \text{OR}$) (Miko i dr., 2003).

Drugi način odnosi se na ukupnu koncentraciju elemenata u tlu, a ona se dobiva zbrajanjem svih koraka ($\Sigma = \text{CARB} + \text{FEMN} + \text{OR} + \text{RES}$). U drugom koraku je uračunat i četvrti korak sekvencijske ekstrakcijske analize za koji je korišteno jako ekstrakcijsko sredstvo (zlatotopka) koja simulira teško ostvarive uvjete u okolišu (Prilog 2).

U Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14) nalaze se granične vrijednosti za tla koja se koriste za poljoprivrednu proizvodnju, a od navedenih parametara u njima se nalaze samo odabrani teški metali (Pb, Zn, Cr, Cd, Cu, Ni i Hg) i policiklični aromatski ugljikovodici - PAH. Poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih tvari od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u mg/kg (Tablica 5-1).

Tablica 5-1. MDK vrijednosti za poljoprivredna zemljišta (NN 09/14)

mg/kg	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
Praškasto-ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinasto tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

Prema navedenom Pravilniku stupanj onečišćenja zemljišta teškim metalima i potencijalno onečišćujućim elementima izračunava se prema sljedećoj jednadžbi:

$So (\%) = \text{ukupni sadržaj teških metala u zemljištu} / \text{maksimalno dopuštena vrijednost} \times 100$

Za interpretaciju onečišćenja koristite se sljedeći kriteriji:

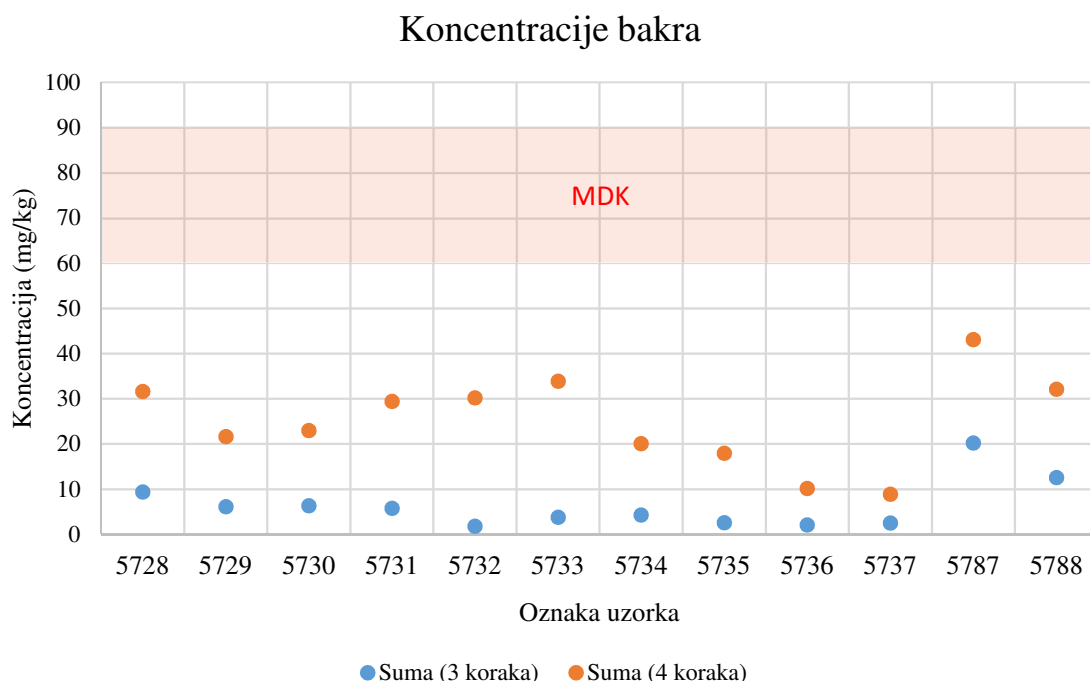
- čisto, neopterećeno zemljište do 25 %;
- zemljište povećane onečišćenosti 25 -50 %;
- zemljište velike onečišćenosti 50 – 100%;
- onečišćeno zemljište 100 – 200 %;
- zagađeno zemljište više od 200% od graničnih vrijednosti.

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14), za pojedine elemente u navedenim vrstama tla, granične vrijednosti se mijenjaju s promjenom pH i sadržajem humusa. S obzirom da vrijednosti pH zadovoljavaju uvjete Pravilnika, nije bilo potrebe mijenjati MDK vrijednosti za praškasto – ilovasto tlo u koje pripadaju ispitani uzorci tla.

Bakar (Cu)

Najviše koncentracije bakra nalaze se u rezidualnoj frakciji (RES), dok su znatno manje koncentracije izmjerene u reduktivnoj frakciji (OR). U FEMN i CARB frakciji koncentracija bakra je ispod granice detekcije instrumenta. S obzirom da se bakar u najvećoj mjeri nalazi u rezidualnoj frakciji čije je otapanje u prirodnim uvjetima gotovo nemoguće, smatra se kako bakar ne predstavlja opasnost za okoliš. Mobilnost bakra uvjetovana je prisutnošću humusne kiseline, organskih liganada, minerala glina i topivih karbonata. Također, njegova mobilnost u tlima jako ovisi o koncentraciji organskog ugljika i pH. Mobilnost bakra visoka je kod pH 5,5, a slaba je u alkalnoj i neutralnoj sredini. U sedimentu je pretežito vezan za sitniju frakciju.

Bakar je halkofilni element. U prirodi se najčešće nalazi u sulfidnim, oksidnim i karbonatnim rudama. Esencijalan je bioelement za biljke i životinje, međutim, u velikim koncentracijama postaje opasan. Unosi se u okoliš procesima taljenja, industrijskom prašinom, otpadom i uporabom kemikalija. Koncentracija bakra u tlima Središnje Hrvatske kreće se od 2 do 250 mg/kg sa srednjom vrijednošću oko 30 mg/kg (Halamić i Miko, 2009). Izmjerene vrijednosti teže srednjoj vrijednosti koncentracije bakra izmjerene za Središnju Hrvatsku, a također su ispod maksimalnih dopuštenih vrijednosti propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) (Slika 5-1, Prilog 2).



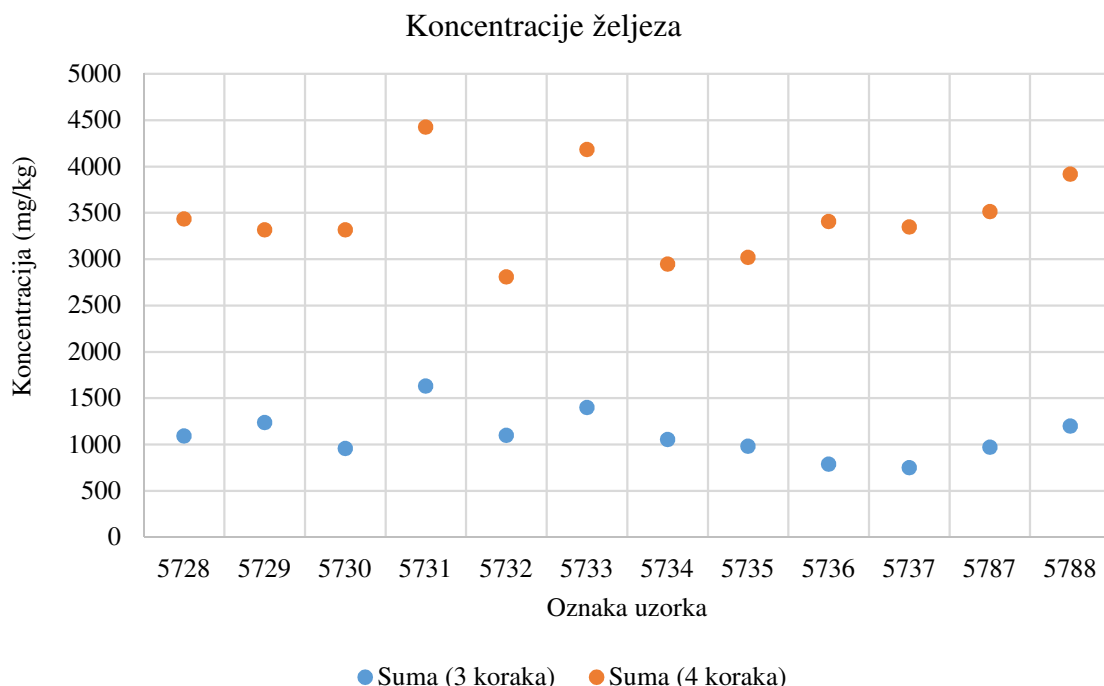
Slika 5-1. Usporedba koncentracije Cu (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s MDK iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Željezo (Fe)

Koncentracije željeza u svim analiziranim uzorcima nalaze se u najvećoj mjeri u rezidualnoj frakciji (RES), nakon čega slijede OR, zatim FEMN, dok je koncentracija u karbonatnoj frakciji ispod granice detekcije instrumenta. Promatrajući profil uočava se pad koncentracije željeza s dubinom.

Željezo je litofilni glavni element. U prirodi, u mineralima i stijenama, pojavljuje se u obliku oksida željeza, hidroksida, željeznih karbonata, sulfida i drugih minerala. Iznimno rijetko se

na površini Zemlje nalazi u elementarnom obliku. Željezo je umjereno mobilno kao Fe^{2+} , a manje mobilno kao Fe^{3+} . U kiselim reducirajućim uvjetima je Fe^{2+} jako topljivo. U oksidirajućem okolišu dolazi do oksidacije željeza (Fe^{3+}) i njegove precipitacije kao hidroksida u vidu koloidne suspenzije (iznad pH 2–3). Ima tendenciju vezanja za organsku tvar. Njegova dostupnost u sekundarnom okolišu ovisi o pH/Eh odnosu. U kiselim i reducirajućim uvjetima Fe^{2+} ion je jako topiv. S porastom pH i Eh vrijednosti koncentracije Fe rastu i precipitacija je relativno brza (Halamić i Peh, 2009). Biogeni je element za sve organizme, no u velikim koncentracijama je otrovan. Onečišćenje okoliša željezom nastaje preko željeznog otpada, hrđom, pigmentima, prašinom u tehnološkom procesu taljenja te prašinom prilikom sagorijevanja ugljena. Koncentracije željeza u tlima Hrvatske kreću se u rasponu od 5500 do 82000 mg/kg, a srednja koncentracija u tlima Hrvatske iznosi 21000 mg/kg (Halamić i Miko, 2009). Uzorci 5736 i 5737 koji čine dio profila i uzorci uzorkovani s južne strane istražne lokacije imaju koncentraciju nižu od donjeg prosjeka za Hrvatsku, dok koncentracije ostalih uzoraka ulaze u raspon. Izmjerene koncentracije željeza nisu uspoređivane s ranije spomenutim pravilnikom jer nisu navedene granične vrijednosti za dani element (Slika 5-2, Prilog 2).



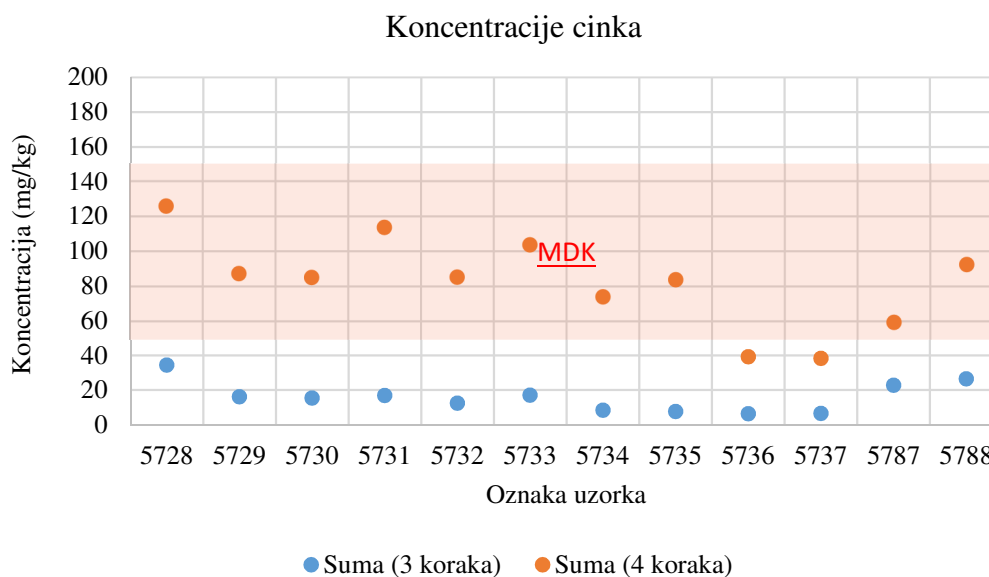
Slika 5-2. Koncentracije Fe (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom

Cink (Zn)

Najveće koncentracije Zn za sve analizirane uzorke nalaze se u rezidualnoj (RES) frakciji. Raspodjela Zn u uzorcima 5728, 5729, 5730, 5731, 5734 i 5737 je RES > OR > FEMN > CARB. U uzorcima 5732, 5733, 5735, 5736, 5787 i 5788 raspodjela je RES > FEMN > OR > CARB. Kako se Zn u najvećoj mjeri nalazi u rezidualnoj frakciji, može se zaključiti kako Zn ne predstavlja opasnost za okoliš jer se nalazi u frakciji čije je otapanje u prirodnim uvjetima gotovo nemoguće.

Cink je oksihalkofilan element u tragovima. U tlu, u mineralima i stijenkama, nalazi se u obliku sulfida, sulfata, karbonata, fosfata i hidratiziranih silikata. Relativno je mobilan pri manjim pH vrijednostima ($\text{pH} < 4,5$). Adsorbira se na Fe – Mn oksidi – hidroksidi, minerale glina i organsku tvar (Halamić i Peh, 2009). Esencijalan je element u tragovima za sve organizme. Prisutan je u metalnim enzimima i proteinima. Općenito, njegova otrovnost je mala. Cinkove se komponente iskorištavaju pri uzgoju svinja i pilića kao dodaci hrani. Raspršuje se u okoliš kroz pigmente boja, pocinčano željezo, baterije, otpadne vode, topionice i sl. Koncentracije u tlu u Središnjoj Hrvatskoj kreću se od 1 do 900 mg/kg (češće od 1 do 300 mg/kg) sa srednjom vrijednošću od 90 mg/kg (Halamić i Miko, 2009).

Izmjerene koncentracije Zn u uzorcima tla analiziranim u ovom radu nalaze se unutar navedenog raspona, kao i ispod maksimalnih dopuštenih vrijednosti propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) (Slika 5-3, Prilog 2).



Slika 5-3. Usporedba koncentracije Zn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s MDK iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

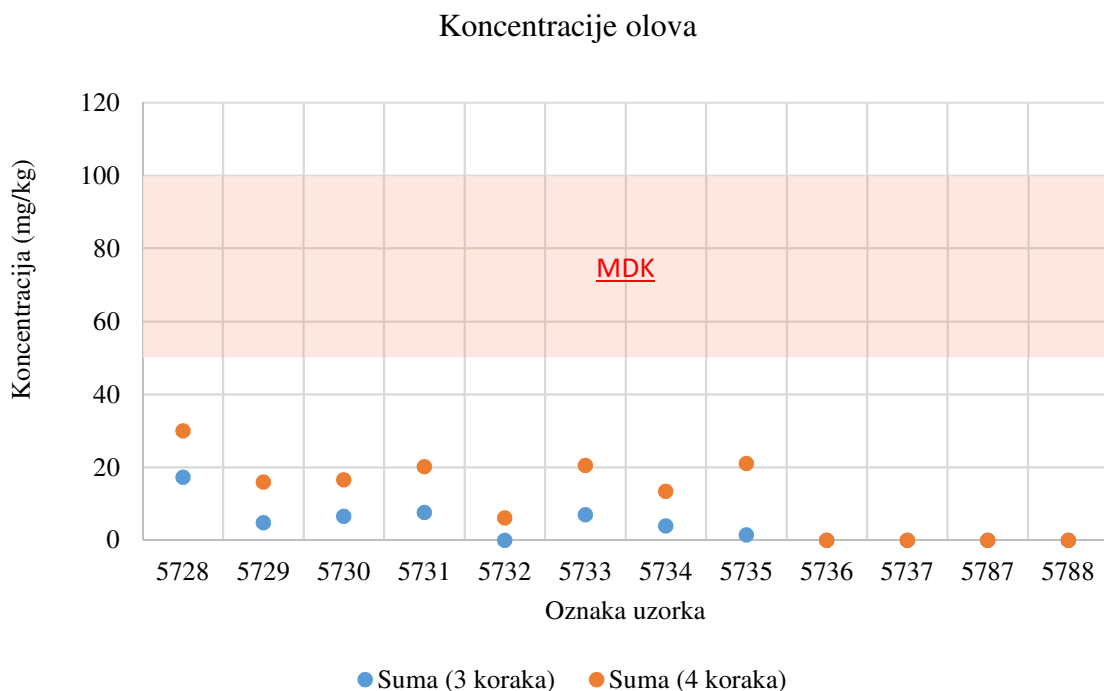
Olovo (Pb)

Koncentracije olova su u CARB i FEMN frakciji (za sve uzorke), u OR frakciji (za uzorke 5732, 5736, 5737, 5787 i 5788) i RES frakciji (za uzorke 5736, 5737, 5787 i 5788) ispod granice detekcije instrumenta.

Olovo je oksifilan element. U prirodi, u mineralima i stijenama, pojavljuje se u stijenskim alumosilikatima uz glavni element kalij, a prekriven je s kalcijem. Pokazuje sklonost prema organskoj materiji pa se nakuplja u ugljenu i crnim šejlovima. Slabo je mobilan, mobilnost mu je ograničena s tendencijom adsorpcije na Mn-Fe-oksi-hidrokside, minerale glina i netopivu organsku tvar, a olakšana je stvaranjem topivih organskih i anionskih kompleksa. Nije esencijalni element. Vrlo je otrovan za biljke i životinje.

Raspršuje se u okoliš putem benzina, ugljena, otpada, rudarenjem, radom talionica, preko muljeva iz pročistača, uporabom pigmenta, kemikalija, stabilizatora u plastici, akumulatora, olovnog stakla, a moguće je i preko umjetnih gnojiva. Koncentracije u tlima za Središnju Hrvatsku kreću se od 2,6 do 83 mg/kg s medijanom od oko 14 mg/kg. Koncentracije veće od 100 mg/kg smatraju se anomalnima i upućuju na moguće onečišćenje.

Pojedina tla na aluvijalnim sedimentima rijeke Save sadrže povećane koncentracije olova. Navedeno povećanje u poplavnoj ravnici posljedica je donosa olova s područja Litija u Sloveniji gdje je bila razvijena rudarska aktivnost i talionica olovne rude (Halamić i Miko, 2009). Izmjerene koncentracije Pb u uzorcima tla analiziranim u ovom radu ne premašuju maksimalnu dopuštenu vrijednost propisanu Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) (Slika 5-4, Prilog 2).



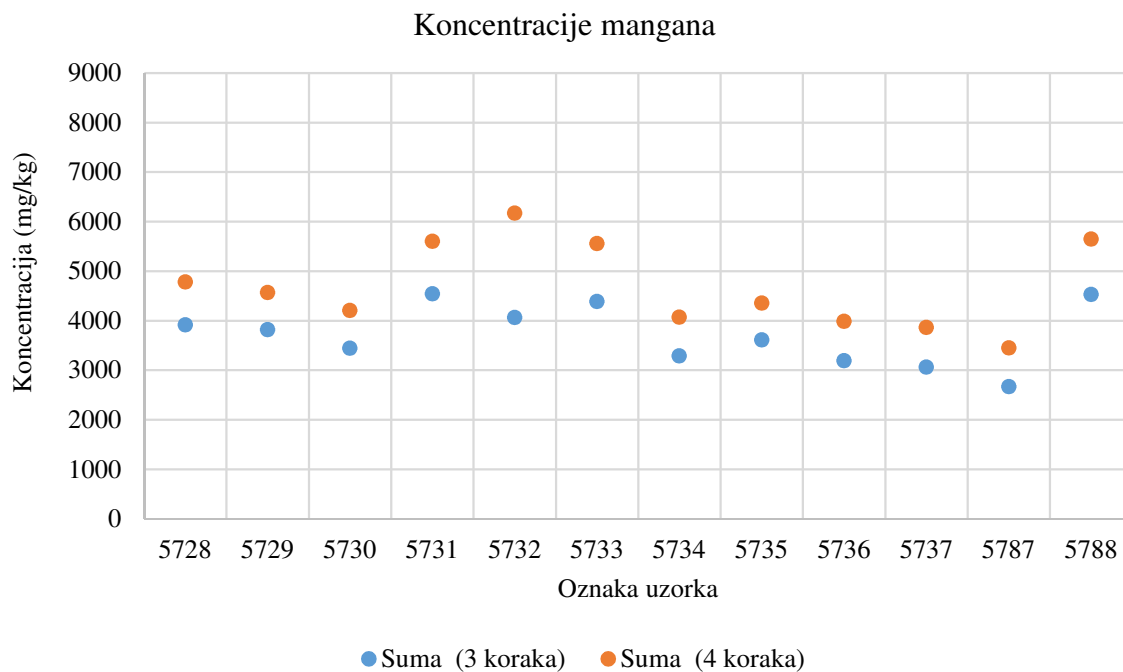
Slika 5-4. Usporedba koncentracije Pb (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Mangan (Mn)

Koncentracije mangana u svim analiziranim uzorcima se u najvećoj mjeri nalaze u karbonatnoj frakciji. Distribucija u svim uzorcima je jednaka i slijedi ovim redom: CARB > FEMN > RES > OR (Slika 5-5, Prilog 2).

Mangan je litofilni element, a kao prijelazni element blizak je skupini željeza. U prirodi, u mineralima i stijenama, mangan se pojavljuje u obliku oksida, hidroksida, karbonata i silikata. Mobilan je samo u kiselo reducirajućem okolišu u obliku Mn^{2+} iona. Željezni te manganski oksidi i hidroksidi nalaze se u obliku nodula, konkrecija, veziva ili prevlaka na česticama te su termodinamički nestabilni u reduktivnim uvjetima, pri čemu dolazi do njihovog otapanja. Najveći dio mangana nalazi se u frakciji željeznih te manganskih oksida i hidroksida, a kako je njegova dostupnost strogo kontrolirana pH/Eh uvjetima, o njima ovisi njegova mobilnost u tlu. Esencijalni je bioelement za većinu biljaka i životinja i gotovo je neotrovan u normalnim uvjetima. Onečišćenje okoliša manganom, osim šljakom, od manjeg je značaja. Raspon koncentracija mangana u tlima Središnje Hrvatske kreće se od 131 do 5619 mg/kg s vrijednošću medijana od 551 mg/kg (Halamić i Miko, 2009). Svi uzorci su na gornjoj granici raspona vrijednosti koncentracije za Središnju Hrvatsku, što je i bilo za

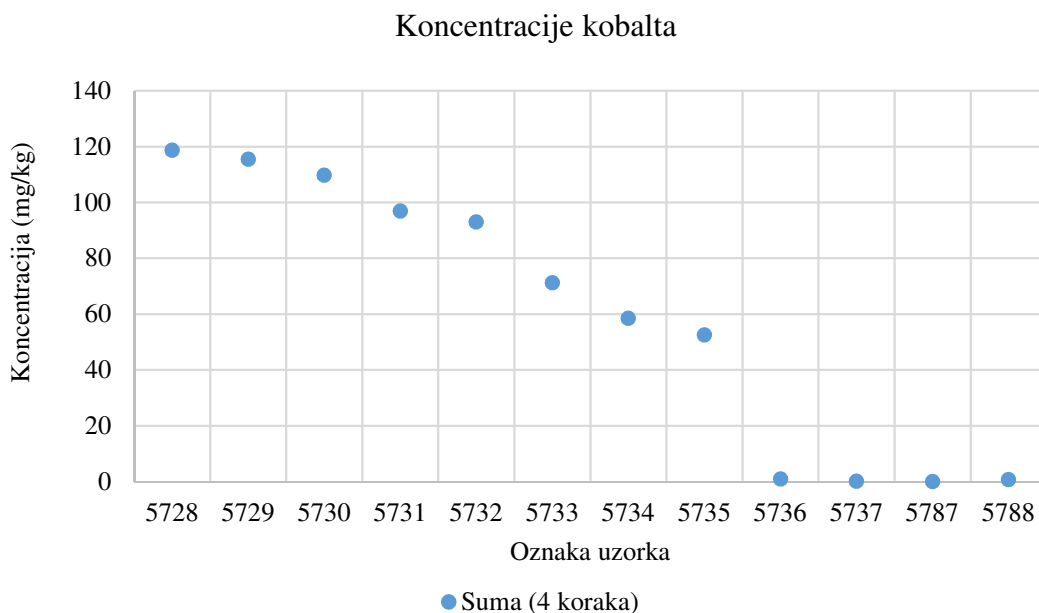
očekivati radi prisutnosti velike količine ilegalno odložene šljake. Izmjerene koncentracije mangana nisu uspoređene s ranije spomenutim Pravilnikom jer nisu navedene granične vrijednosti za dani element.



Slika 5-5. Koncentracije Mn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom

Kobalt (Co)

Vrijednost koncentracije kobalta u uzorcima izmjerena je jedino u RES frakciji gdje se po profilu uočava jasan trend smanjenja vrijednosti koncentracije porastom dubine. U frakcijama CARB, FEMN i OR koncentracija kobalta u uzorcima je bila ispod granice detekcije instrumenta (Slika 5-6, Prilog 2)). Kobalt je litofilni i halkofilni element. Mobilnost mu je kontrolirana manganom i željezom. Sorpcijska veza na okside mangana jača je nego na okside željeza. Mobilni Co ioni vežu se za minerale glina i lako se koprecipitiraju s Fe i Mn hidroksidima. Kobalt ostaje mobilan samo u kiselim uvjetima. Esencijalni je element. U većim koncentracijama je otrovan. Služi kao oplemenjivač čelika, koristi se u proizvodnji boje, kao katalizator u naftnoj industriji i dr. Srednja vrijednost koncentracije za Središnju Hrvatsku kreće se od 3 do 36 mg/kg s medijanom od 11 mg/kg. U područjima mineralizacije koncentracija kobalta premašuje i 1000 mg/kg (Halamić i Miko, 2009). Dok su uzorci s južne strane i oni s dna profila ispod srednjeg raspona za Središnji dio Hrvatske, uzorci sa sjeverne strane premašuju taj raspon, međutim, odgovaraju vrijednostima za područje mineralizacije. U sjevernom dijelu, u neposrednoj blizini uzorkovanja nalazi se obrađivano, poljoprivredno tlo, stoga, veća koncentracija kobalta nije neobična.



Slika 5-6. Koncentracije Co (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom

Kadmij (Cd)

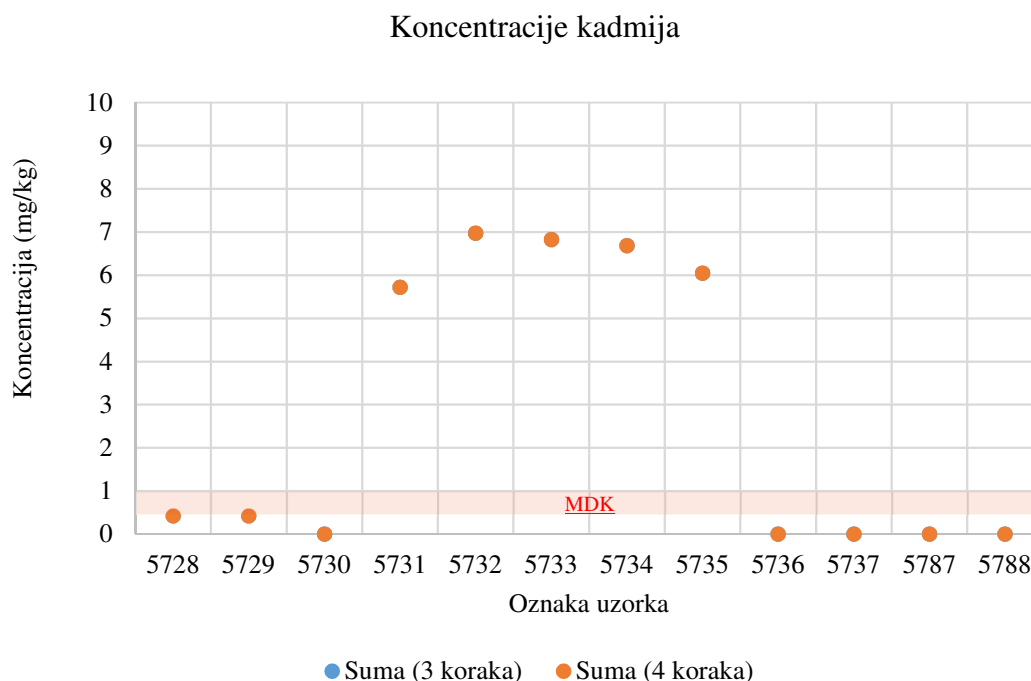
Koncentracije kadmija u analiziranim uzorcima prikazane su u tablici 5-8. U CARB, FEM i RES frakciji koncentracija kadmija je ispod granice detekcije instrumenta za sve uzorke. Također, u OR

frakciji za uzorke 5730, 5736, 5737, 5787 i 5788 vrijednost koncentracije kadmija je ispod granice detekcije instrumenta.

Kadmij je rijedak halkofilni element. U prirodi, u mineralima i stijenama, pojavljuje se kao sulfid ili karbonat. Mobilnost mu je vrlo mala, a ovisna o pH vrijednosti okoliša. Postojan je na utjecaj atmosferilija. Otapa se u kiselinama, teže u neoksidirajućim nego u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. Dostupan kadmij formira helate s organskom tvari ili se apsorbira u minerale glina. Kadmij se često obogaćuje u otpadnim muljevima koji se rabe kao gnojivo u poljoprivredi.

Esencijalan je za neke životinje (u vrlo malim količinama). Nije biogeni element. U okoliš dospijeva preko otpada, razgradnjom boja i zaštitnih sredstava. Izmjerene koncentracije kadmija u središnjoj Hrvatskoj kreću se od 0,2 do 9,4 mg/kg s medijanom od 0,2 mg/kg (Halamić i Miko, 2009).

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta uočene su povećane koncentracije kadmija. Uzorci 5731, 5732, 5733, 5734 i 5735 (u prilogu 2 su označeni crvenom bojom) su prema Pravilniku klasificirani kao zagađeno zemljište. S obzirom da su uzorci uzorkovani u neposrednoj blizini poljoprivrednih zemljišta, za razliku od ostalih, pretpostavlja se da je povećanoj koncentraciji uzrok upotreba otpadnog mulja kao gnojiva u poljoprivredi. Iako je prema Pravilniku koncentracija premašena, ona spada u izmjereni raspon za središnju Hrvatsku (Slika 5-7).

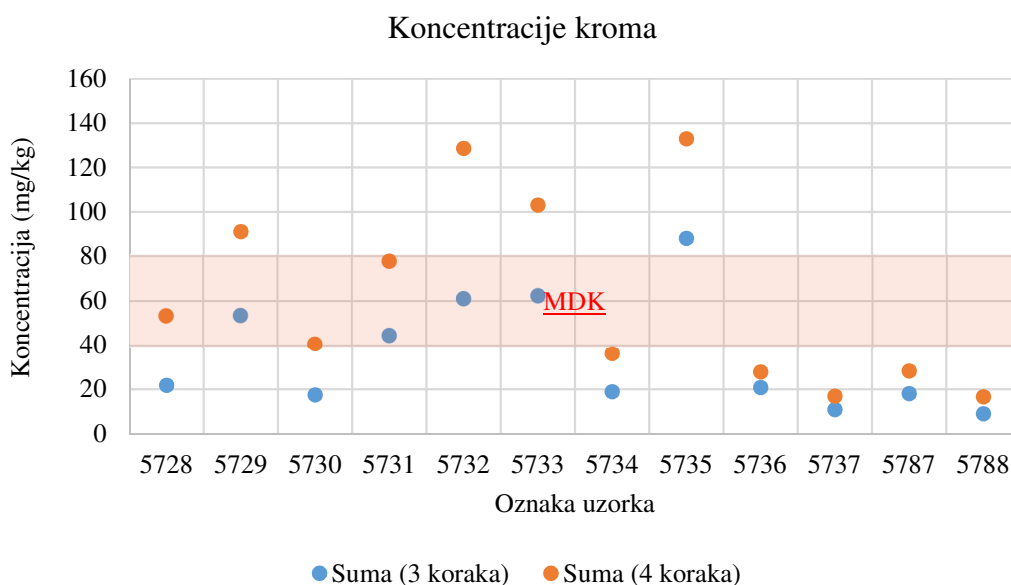


Slika 5-7. Usporedba koncentracije Cd (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Krom (Cr)

Koncentracije Cr u svim analiziranim uzorcima nalaze se u najvećoj mjeri u rezidualnoj frakciji. Generalno, distribucija za sve profile slijedi ovim redom: RES > OR > FEMN > CARB. S obzirom na činjenicu da se najveći dio kroma nalazi upravo u rezidualnoj frakciji, a nije za očekivati da se metali u ovoj frakciji otope u uvjetima koji postoje u prirodi, može se zaključiti da te koncentracije nisu zabrinjavajuće za okoliš. Mobilnost kroma je mala te se njegov najveći dio nalazi u mineralima koji nisu toliko podložni trošenju. Oksidacija spojeva topivih u vodi vezana je uz tople klimatske zone. Manji dio kroma koji se oslobađa trošenjem fiksira se u mineralima glina ili se koprecipitira sa željezovim i/ili manganovim oksidi – hidroksidima. Krom se upotrebljava kao oplemenjivač čelika, zatim za visokotemperaturne materijale i kemikalije. Onečišćuje okoliš uglavnom preko industrijskih otpadnih voda (galvanizacija, tekstilna i kožna industrija) (Halamić i Miko, 2009).

Raspon koncentracija kroma u tlima Središnje Hrvatske je od 28 do 524 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 74 mg/kg (Halamić i Miko, 2009). Sve izmjerene vrijednosti kroma u analiziranim uzorcima su unutar ovog raspona koncentracija za sve frakcije. Uspoređujući koncentracije kroma dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom vidljivo je da koncentracije kroma u uzorcima 5729 i 5735 premašuju MDK za sumu 3 koraka, dok je u uzorcima 5729, 5731, 5732, 5733 i 5735 koncentracija znatno više od propisanih graničnih vrijednosti za krom (Slika 5-7, Prilog 2).



Slika 5-8. Usporedba koncentracije Cr (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Nikal (Ni)

Koncentracije Ni u sva tri profila, u svim analiziranim uzorcima nalaze se u najvećoj mjeri u RES frakciji. Distribucija Ni u uzorcima 5728, 5730, 5734 i 5788 slijedi ovim redom: RES > OR > FEMN > CARB, dok je u ostalim uzorcima ponešto drugačija distribucija Ni: RES > CARB > OR > FEMN. S obzirom da se najveći dio nikla nalazi u rezidualnoj frakciji, nije za očekivati da se metali u ovoj frakciji otope u uvjetima koji postoje u prirodi.

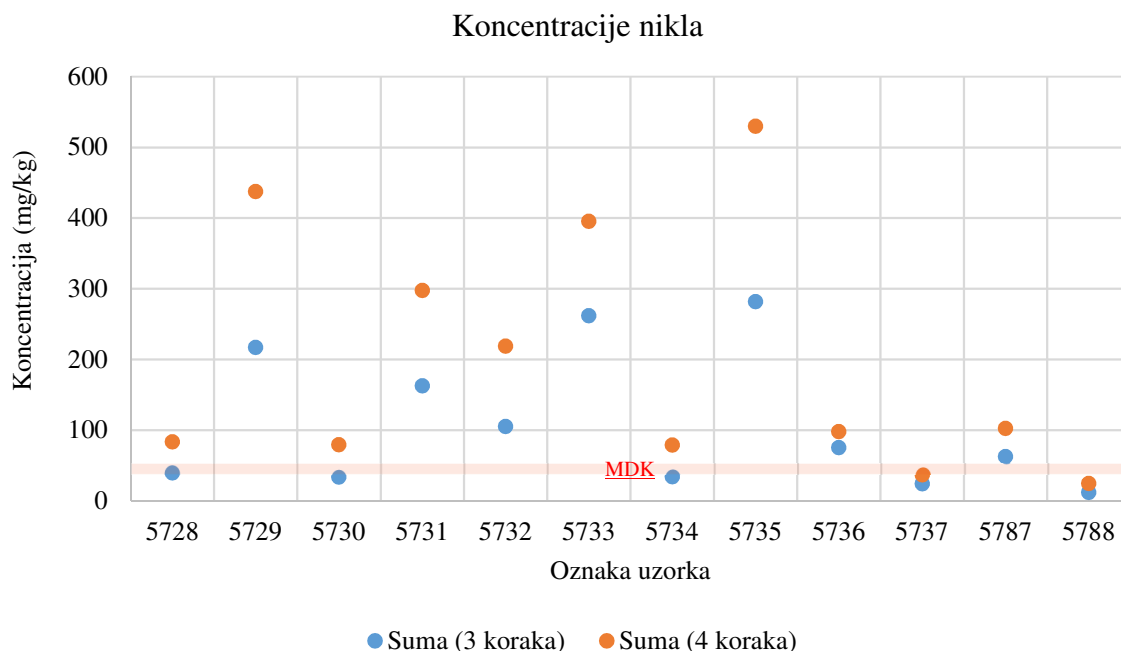
Nikal je element u tragovima sa siderofilnim, halkofilnim i litofilnim svojstvima. U prirodi, u mineralima i stijenama, pojavljuje se u obliku sulfida, sulfata, silikata, arsenida, arsenata. Relativno je slabo pokretljiv radi jake tendencije adsorpcije na minerale glina i Fe-Mn oksidohidrokside. Feromagnezijski minerali se razmjerno lako troše pa nikal u tlima može biti mobiliziran kiselim kišama. Mnoge Ni – komponente su relativno topive kod pH < 6,5, a netopive kod pH > 6,7. Vrlo je otrovan za biljke u koncentracijama većim od 50 mg/kg. Fosfatna umjetna gnojiva povećavaju dostupnost nikla u tlu, dok vapnenačka i kalijeva umjetna gnojiva smanjuju njegovu dostupnost. Onečišćenje okoliša nastaje preko industrijske prašine, otpadom i otpadnim vodama. Koncentracije nikla u tlima središnje Hrvatske kreću se u rasponu od 5 do 500 mg/kg, a srednja koncentracija iznosi 40 mg/kg (Halamić i Peh, 2009).

Usporedbom izmjerenih vrijednosti s dopuštenim vrijednostima iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14), uočava se prekoračenje vrijednosti koncentracije. Nikal u uzorcima 5729, 5731, 5732, 5733, 5735, 5736, 5787 premašuje MDK i bez zbroja vrijednosti za rezidualnu frakciju, te je prema Pravilniku tlo klasificirano kao zagađeno zemljište za nikal (Slika 5-8, Prilog 2).

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14), koncentracija nikla i kroma i kadmija za pojedine uzorke prelazi granične MDK vrijednosti. Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata padaju s porastom dubine što je posljedica granulometrijskog sastava u kojem dominiraju prah i glina koji uvjetuju slabiju propusnost tla. To je i rezultat aeropolucije, te zadržavanja potencijalno toksičnih elemenata u površinskom dijelu tla zbog procesa sorpcije. Sekvencijska ekstrakcijska metoda je važna analiza pri istraživanju mobilnosti i toksičnosti metala u kompleksnim materijalima kao što su tla, sedimenti, otpadi i kanalizacijski muljevi (Sulkowski i Hirner, 2006). Još jedan važan parametar koji utječe na sorpciju potencijalno toksičnih elemenata je sadržaj organske tvari u tlu. Organska tvar općenito ima vrlo velik kapacitet kationske zamjene (CEC) (Bergsten,

2006). Ovako velik kapacitet kationske zamjene omogućava veliku sorpciju potencijalno toksičnih elemenata iz otopine. S obzirom da su olovo, kadmij i krom najvećim dijelom vezani za organsku tvar, može se zaključiti da je organska tvar uzrokovala veći sorpciju i retenciju potencijalno toksičnih elemenata. Na sorpciju, također, utječe i sadržaj željeznih i manganskih oksida. S DCB-om je olovo i kadmij u korelaciji.

Potrebno je naglasiti kako su uzorci uzimani na urbanom području odnosno tehnogenom tlu te usporedba rezultata dobivenih analizama s referentnim vrijednostima za poljoprivredna tla nije relevantna. Međutim, kako u Hrvatskoj regulativi postoji samo Pravilnik za zaštitu poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, usporedba rezultata smatra se pouzdanom. Neophodno je izraditi pravilnik koji će se temeljiti na upotrebi zemljišta kako bi se moglo pravovaljano ocijeniti stupanj onečišćenja.



Slika 5-8. Usporedba koncentracije Ni (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

6. Zaključak

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada bio je odrediti mineraloške i geokemijske značajke tla na istočnom dijelu grada Zagreba, u industrijskoj zoni Žitnjak, radi utvrđivanja kvalitete tla te utjecaja na okoliš. U tu svrhu provedena su terenska i laboratorijska istraživanja. Lokacije su odabrane tako da reprezentiraju dio područja na koji ima utjecaj najveći dio postrojenja i poljoprivrede. Tako se u blizini nalaze poljoprivredna tla, ZOV koji skladišti mulj, te njegov glavni odvodni kanal, DIOKI, niz zatvorenih i nesaniranih tvornica, te velika količina različitih vrsta ilegalnog otpada. Ukupno je analizirano 12 uzoraka, od kojih 4 uzorka čini jedan profil po dubini do 80 cm.

Terenskim istraživanjima tlo je determinirano kao aluvijalno (livadno) tlo, svijetlo žućkasto smeđe boje do žućkasto-smeđe boje, teksture praškaste ilovače. U uzorcima tla su dominantne čestice praha. Sadržaj organske tvari se smanjuje s dubinom, dok udio karbonata u svim uzorcima ima podjednaku vrijednost. Električna vodljivost duž profila pada, a pH vrijednost se povećava.

Na temelju dobivenih rezultata utvrđene su koncentracije bakra (Cu), željeza (Fe), mangana (Mn), nikla (Ni), kroma (Cr), kobalta (Co), kadmija (Cd), olova (Pb) i cinka (Zn), koje svojim vrijednostima u uvjetima koji vladaju, ne predstavljaju opasnost za okoliš. Koncentracije navedenih elemenata u najvećoj se mjeri nalaze u rezidualnoj frakciji u svim uzorcima. Koncentracije kroma za uzorke 5729 i 5735 (za sumu 3 i za sumu 4 koraka) prelaze MDK iz Pravilnika, dok za uzorke 5731, 5732 i 5733 prijelaz MDK samo za sumu 4 koraka. Koncentracija nikla uzorke 5729, 5731, 5732, 5733, 5735, 5736 i 5787 (za sumu 3 i za sumu 4 koraka) prelaze MDK iz Pravilnika. Koncentracija kadmija je u uzorcima 5731, 5732, 5733, 5734 i 5735 iznad MDK za obje sume. S obzirom da na dnu profila te na južnoj strani postrojenja za pročišćenje otpadnih voda nema povećanih koncentracija, može se zaključiti da su uzrok njihove povećane koncentracije industrijska postrojenja iz neposredne blizine. Povećane koncentracije kroma i nikla su duž cijelog područja istraživanja stoga se može pretpostaviti da potječu osim prethodno navedenih izvora i od mulja koji se skladišti unutar postrojenja za pročišćenje otpadnih voda koji se može aerodepozicijom taložiti na okolna tla. Kako u profilu nema trenda za većinu elemenata, smatra se da je zagađenje tla ovim elementima isključivo antropogenog porijekla.

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) za navedene elemente zemljište je zagađeno.

Analizom mineralnog sastava u uzorcima tla određeni su: karbonati - kalcit i dolomit, kvarc, plagioklasi, goethit, filosilikati - 14 Å minerali (smektit i vermikulit), tinjčasti minerali (ilit/muskovit), kloriti, minerali glina (kaolinit) i miješano-slojni minerali (klorit-vermikulit). Kod pojedinih uzoraka postoje indicije da sadrže hematit, kalijev feldspat te amfibole, ali se njihovo prisustvo ne može utvrditi sa sigurnošću.

Obzirom da se lokacija nalazi u blizini mnogih aktualnih i nesaniranih industrijskih postrojenja te uz poljoprivredno tlo i pogon za pročišćenje otpadnih voda, u analiziranim uzorcima je bilo za očekivati povišene koncentracije teških metala. S obzirom na dobivene rezultate i zatečenu situaciju na terenu, ovo područje nije pogodno za obližnje stanovništvo i okoliš. Prilično loši rezultati dobiveni ispitivanjem predstavljaju i opasnost za šire stanovništvo obzirom da se istraživano područje nalazi unutar III zone sanitarne zaštite vodocrpilišta te zagađenje tla predstavlja eventualnu opasnost za vodonosnik.

7. Reference

- BAČANI, A. i POSAVEC, K. (2009): Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Strmec, Šibice i Bregana. Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo, RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- BAČANI, A., POSAVEC, K., PARLOV, J., ŽUBČIĆ, M., KOVAČ, Z., PLETIKOSIĆ, N., BEDENICKI, N., KLANFAR, M. I DVORABIĆ, A. (2010): Prva faza izrade programa mjera za zaštitu i sanaciju u zonama zaštite izvorišta, Fond stručnih dokumenata Grad Zagreb. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- BAČANI A., POSAVEC K. (2014): Elaborat o zonama zaštite izvorišta grada Zagreba, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet u Zagrebu
- BAČANI, A., ŠPARICA, M. (2001): Geology of the Zagreb aquifer system. 9th International Congress of the geological society of Greece. September, 26-28 str. 1973-1979, Athens
- BANIČEK, I. (2016): Mineraloške, geokemijske, pedofizikalne i mikromorfološke značajke paleotla smještenog na dnu les-paleotlo sekvence na Savudriji, Istra; Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet
- BERGSTEN, J. (2006): Sorption and leaching characteristics of heavy metals in artificial soil. Master of Science Thesis. University of Missouri – Columbia, str. 67.
- BOGUNOVIĆ, M., VIDAČEK, Ž., HUSNJAK, S., SRAKA, M. & PETOŠIĆ, D. (1998): Zemljišni informacijski sustav Zagrebačke županije. Poljoprivredna znanstvena smotra, 63 (4): 219-231.
- BOSANAC, V. (2015): Identifikacija zona pretežitog prihranjivanja/dreniranja zagrebačkoga vodonosnika analizom krivulja trajanja rijeke Save i razina podzemne vode, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet
- BUNTAK, K. (2016): Geokemijske i mineraloške karakteristike jalovišta na lokalitetu Rude kraj Samobora i njegov utjecaj na okoliš, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno matematički fakultet
- BUSENBERG, E., CLEMENCY, C.V. (1973): Determination of the catio exchange capacity of clays and soils using an ammonia electrode, Clays and Clay Minerals. Vol. 21. 213- 217. Pergamon Press.

CORNELL UNIVERSITY COOPERATIVE EXTENSION (CUCE) (2007): Cation Exchange Capacity (CEC). Agronomy Fact Sheet Series #22. Department of Crop and Soil Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Cornell University

DURN, G. (1996): Podrijetlo, sastav i uvjeti nastanka terra rosse Istra. Doktorska disertacija. Zagreb. RGNF

FLETCHER, W. K. (1981): Analytical Methods in Geochemical Prospecting. Handbook of Exploration Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, 255 str

HALAMIĆ, J., MIKO, S. (ur.). (2009). Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, Zagreb.

HALAMIĆ, J., PEH, Z., (2009): Opis karata prostorne raspodjele elemenata. Hrvatski geološki institut, Zagreb.

IRHAA, N., STEINNES, E., KIRSO, U. & PETERSELL, V. (2009): Mobility of Cd, Pb, Cu, and Cr in some Estonian soil types. Estonian Journal of Earth Sciences, 58/3, 209-214.

LI, JU., LU, Y., SHIM, H., DENG, X., LIAN, J., JIAD, Z. & LI, J. (2010): Use of the BCR sequential extraction procedure for the study of metal availability to plants. Journal of Environment and Monitoring, 12, 466–471.

MALUS D. (2014): Studija o utjecaju na okoliš dogradnje centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Zagreba, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet

MEHRA, O.P., JACKSON, M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays and Clay Minereals, 7, 317-327.

MIHALJEVIĆ, L. (2017): Distribucija mineralnih faza i elemenata u tlu i sedimentu na području Velikog jezera na otoku Mljetu, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko – geološko- naftni fakultet.

MIKO, S., DURN, G., ADAMCOVÁ, R., ČOVIĆ, M., DUBIKOVÁ, M., SKALSKÝ, R., KAPELJ, S., OTTNER, F., (2003): Heavy metal distribution in karst soil from Croatia and Slovakia. Environmental Geology 45, str. 262 – 272

MUNSELL SOIL COLOR CHARTS (1994): Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, New Windsor

NAKIĆ Z., RUŽIČIĆ S., POSAVEC K, MILEUSNIĆ M., PARLOV J., BAČANI A. I DURN G. (2013): Conceptual model for groundwater status and risk assessment – case

study of the Zagreb aquifer system. *Geologia Croatica* 66/1 55–76.

NARODNE NOVINE, 2014. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, NN 09/14.

LANDA, EDWARD R.; FAIRCHILD, MARK D. (2005): Charting Color from the Eye of the Beholder *American Scientist*. 93 (5): 436–443.

LEVENSON, R. (2002) *More modern Chemical Techniques*. London: Burlington House, Piccadilly.

PANDŽIĆ, M. (2012): Urbana geokemija: Distribucija teških metala u sekvencijskim ekstrakcijskim frakcijama rendzine na deposolu i aluvijalnog livadskog tla grada Siska. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu, str. 13.

PAVLOVIĆ D. (2010): Kemijski i biokemijski procesi u tlu i sedimentu. Interna skripta. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.

POSAVEC, K. (2006): Identifikacija i prognoza minimalnih razina podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika modelima recesijskih krivulja. Doktorska disertacija. Zagreb: RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu. pp. 89.

PRŠA, L. (2011): Urbana geokemija: Distribucija teških metala u ekstrakcijskim frakcijama deposola grada Siska, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet

RAURET, G., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., LÜCK, D., YLI-HALLA, M., MUNTAU, H., i QUEVAUVILLER, (2001): BCR information: The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

RUBINIĆ, V., DURN, G., HUSNJAK, S., TADEJ, N. (2013): Composition, properties and formation of Pseudogley on loess along a precipitation gradient in the Pannonian region of Croatia – Elsevier, *Catena* 113: 138-149.

RUŽIČIĆ, S. (2013): Model transporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica. Doktorska disertacija. Zagreb: RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu

- SLOVENEĆ, D. (2011): Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Rudarskogeološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu
- SULKOWSKI, M. & HIRNER, A.V. (2006): Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content. *Applied Geochemistry*, 21, 16–28
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. i BISSON, M., (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.
- TIŠLJAR J. (2004): Sedimentologija klastičnih i silicijskih taložina; Institut za geološka istraživanja-Zagreb.
- TRIBUTH, H. & LAGALY, G. (1991): Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen, *Berichte der Deutschen Ton und Tonmineralgruppe V., DTTG.*
- VELIĆ J., DURN, G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases During Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. *Geologia Croatica*, 46/1, 71-90 str.
- VELIĆ J., SAFTIĆ, B. (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits Between Zaprešić and Samobor. *Geološki vjesnik*, 44, 69-82.
- VELIĆ, J., B. SAFTIĆ, T. MALVIĆ: (1999): Lithologic Composition and Stratigraphy of Quaternary Sediments in the Area of the “Jakušvec” Waste Depository (Zagreb, Northern Croatia). *Geologia Croatica*, vol. 52, no. 2, p. 119–130.
- VUKADINOVIĆ V., VUKADINOVIĆ V. (2006): pH reakcije tla, Osijek
- ZWAHLEN, F. (2004): Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers, EUR 20912. Brussels 7 European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development, str. 297.

Web izvori

- MA G., i GONZALES WILSON G., 1997. Environmental Sampling and Monitoring Primer: Flame Atomic Absorption Spectrometry.
URL: <http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/aa/aa.html> (20.07.2017).
- TEDESCHI, S., MALUS, D., VOUK, D., (2014): Centralni uređaj za pročišćivanje otpadnih voda Zagreb
URL: <http://www.zov-zagreb.hr/hr/novosti/2014/aktualna-brosura-cupovz/> (10.7.2017)

URL: <https://www.dzs.hr/Hrv/censuses/census2011/results/censustabshtm.htm>
(29.9.2017).

Karte

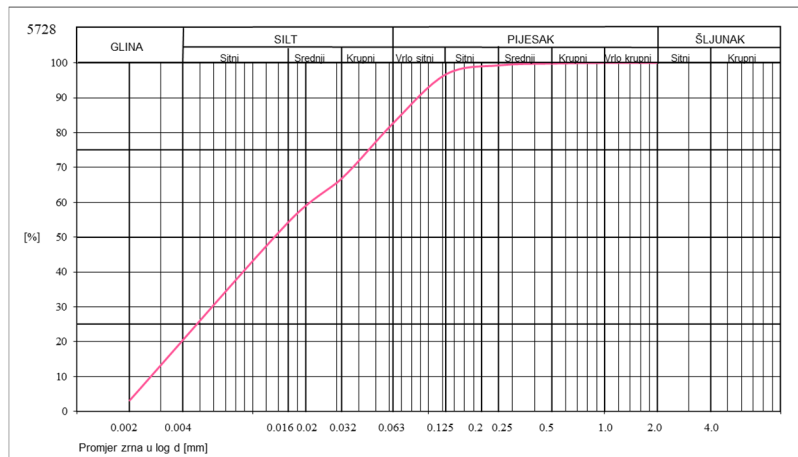
URL: <https://ispu.mgipu.hr/> (17.3.2017)

URL: <https://geoportal.zagreb.hr/karta> (17.3.2017)

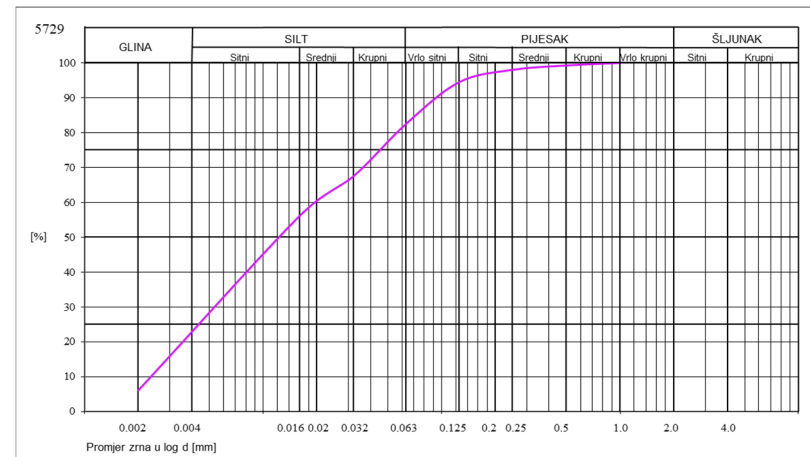
URL: www.google.com/earth/ (17.3.2017)

PRILOZI

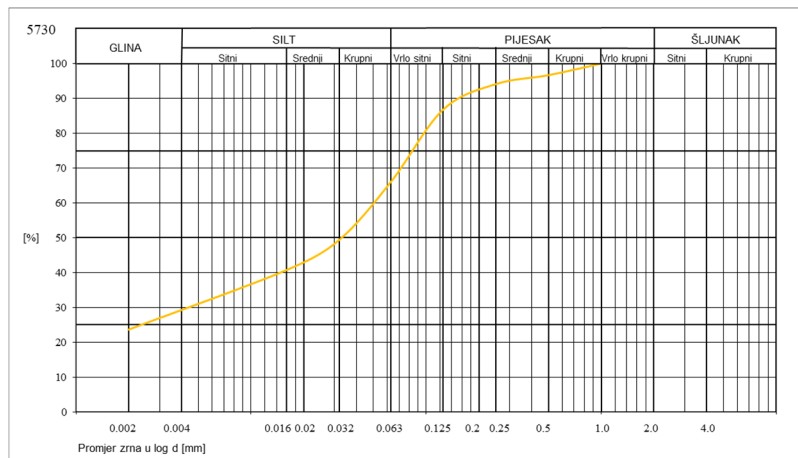
Prilog 1. Kumulativna granulometrijska krivulja analiziranih uzoraka



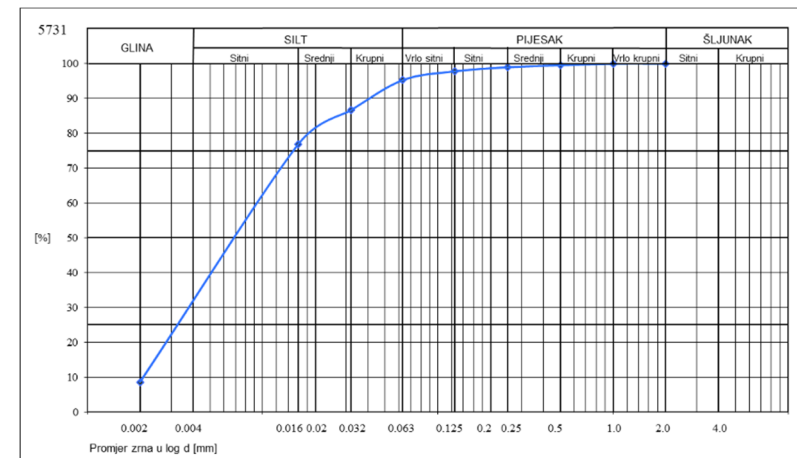
Granulometrijska krivulja uzorka 5728



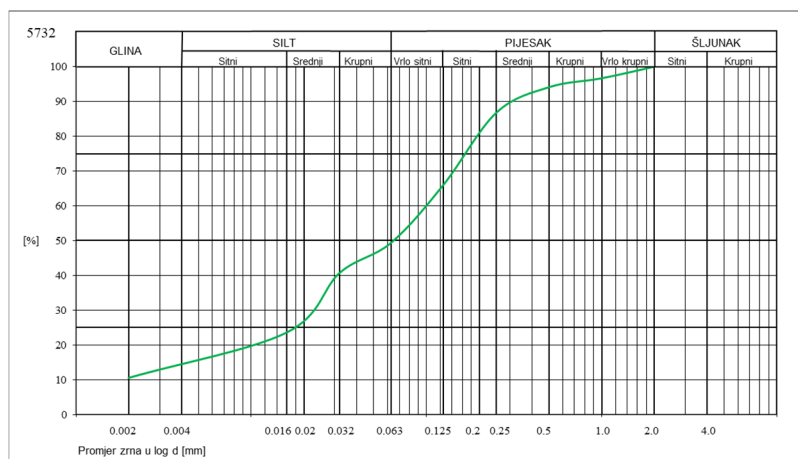
Granulometrijska krivulja uzorka 5729



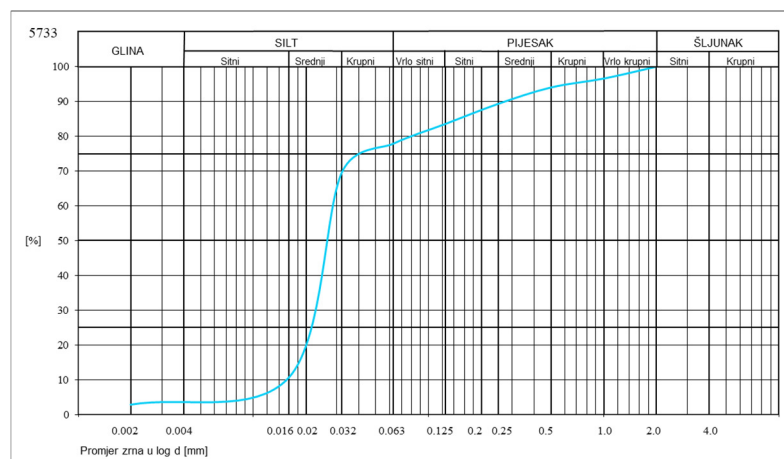
Granulometrijska krivulja uzorka 5730



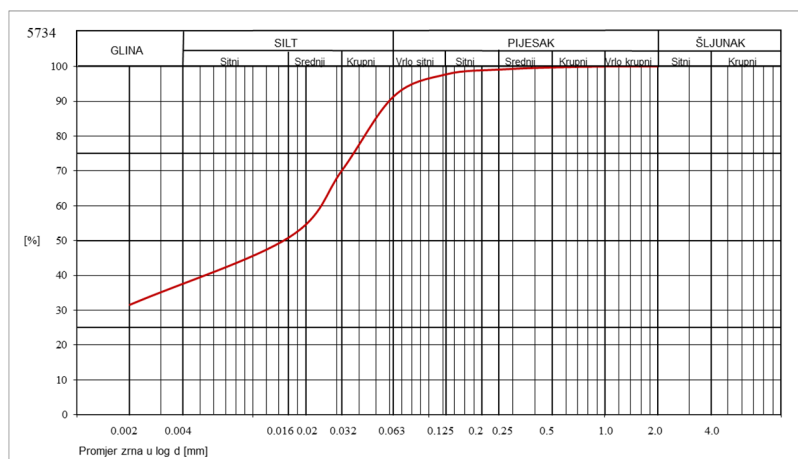
Granulometrijska krivulja uzorka 5731



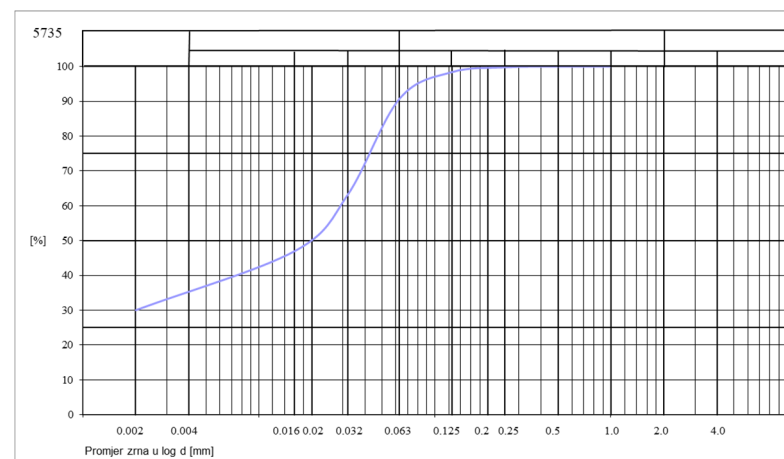
Granulometrijska krivulja uzorka 5732



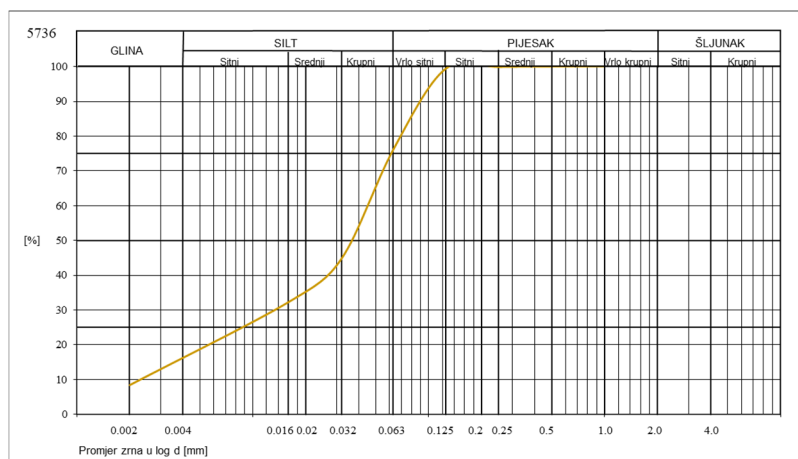
Granulometrijska krivulja uzorka 5733



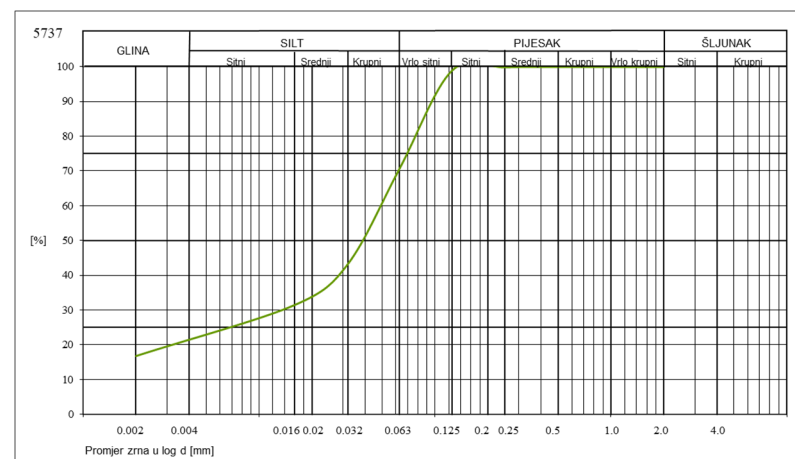
Granulometrijska krivulja uzorka 5734



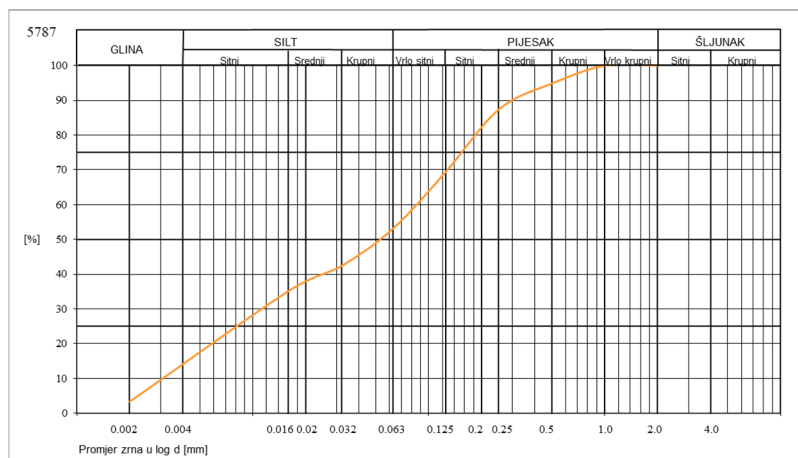
Granulometrijska krivulja uzorka 5728



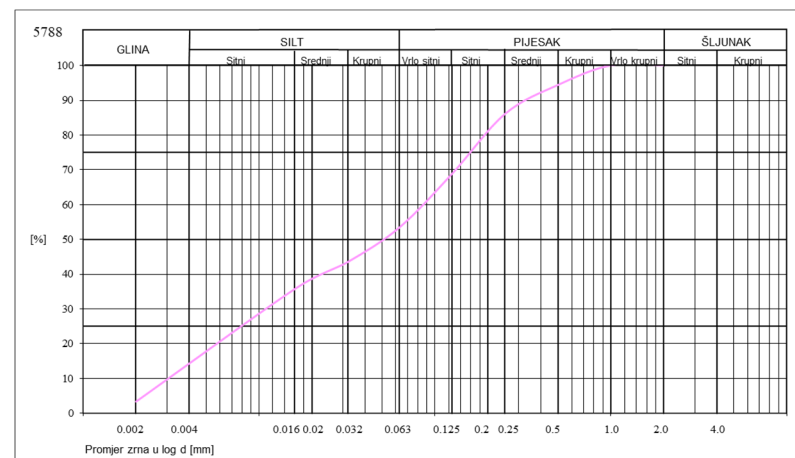
Granulometrijska krivulja uzorka 5736



Granulometrijska krivulja uzorka 5737



Granulometrijska krivulja uzorka 5787



Granulometrijska krivulja uzorka 5788

Prilog 2. Usporedba vrijednosti koncentracija dobivenih sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Usporedba koncentracije Cu (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Uzorak	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)	Suma (3 koraka) (mg/kg)	Suma (4 koraka) (mg/kg)	MDK (mg/kg)
5728	20	IGD	IGD	9,39	22,27	9,39	31,66	60 - 90
5729	20	IGD	IGD	6,17	15,49	6,17	21,66	60 - 90
5730	20	IGD	IGD	6,40	16,62	6,4	23,02	60 - 90
5731	20	IGD	IGD	5,78	23,68	5,78	29,46	60 - 90
5732	20	IGD	IGD	1,85	28,34	1,85	30,19	60 - 90
5733	20	IGD	IGD	3,83	30,11	3,83	33,94	60 - 90
5734	20	IGD	IGD	4,32	15,78	4,32	20,1	60 - 90
5735	40	IGD	IGD	2,63	15,38	2,63	18,01	60 - 90
5736	60	IGD	IGD	2,12	8,10	2,12	10,22	60 - 90
5737	80	IGD	IGD	2,58	6,35	2,58	8,93	60 - 90
5787	20	IGD	IGD	20,23	22,88	20,23	43,11	60 - 90
5788	20	IGD	IGD	12,59	19,53	12,59	32,12	60 - 90

Koncentracije Fe (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom

Uzorak	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)	Suma (3 korak) (mg/kg)	Suma (4 koraka) (mg/kg)
5728	20	IGD	440,85	651,86	2341,72	1092,71	3434,43
5729	20	IGD	750,03	487,86	2080,28	1237,88	3318,16
5730	20	IGD	356,71	603,28	2357,32	959,99	3317,31
5731	20	IGD	776,25	857,47	2791,76	1633,72	4425,48
5732	20	IGD	736,61	363,03	1710,04	1099,64	2809,68
5733	20	IGD	910,09	491,61	2782,57	1401,70	4184,27
5734	20	IGD	445,81	611,10	1892,81	1056,91	2949,72
5735	40	IGD	601,73	381,80	2036,24	983,53	3019,76
5736	60	IGD	536,74	254,22	2616,67	790,96	3407,63
5737	80	IGD	543,24	207,03	2597,86	750,27	3348,12
5787	20	IGD	696,13	276,63	2543,28	972,76	3516,04
5788	20	IGD	691,27	509,65	2716,42	1200,92	3917,34

Usporedba koncentracije Zn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Uzorak	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)	Suma (3 koraka) (mg/kg)	Suma (4 koraka) (mg/kg)	MDK (mg/kg)
5728	20	8,62	11,24	14,51	91,5	34,37	125,87	60 - 150
5729	20	4,03	4,54	7,6	71,16	16,17	87,33	60 - 150
5730	20	2,94	5,68	6,89	69,59	15,51	85,1	60 - 150
5731	20	3,44	4,12	9,29	96,88	16,85	113,73	60 - 150
5732	20	0,66	8,37	3,46	72,84	12,49	85,33	60 - 150
5733	20	4,16	6,79	6,13	86,74	17,08	103,82	60 - 150
5734	20	1,49	2,55	4,39	65,57	8,43	74	60 - 150
5735	40	1,26	3,3	3,16	76,03	7,72	83,75	60 - 150
5736	60	1,22	3,33	1,94	32,78	6,49	39,27	60 - 150
5737	80	2,05	2,2	2,33	31,78	6,58	38,36	60 - 150
5787	20	5,45	9,93	7,48	36,63	22,86	59,49	60 - 150
5788	20	4,66	12,05	9,81	66,02	26,52	92,54	60 - 150

Usporedba koncentracije Pb (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Uzorak	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)	Suma (3 koraka) (mg/kg)	Suma (4 koraka) (mg/kg)	MDK (mg/kg)
5728	20	IGD	IGD	17,28	12,79	17,28	30,07	50-100
5729	20	IGD	IGD	4,87	11,15	4,87	16,02	50-100
5730	20	IGD	IGD	6,59	10,06	6,59	16,64	50-100
5731	20	IGD	IGD	7,63	12,48	7,63	20,12	50-100
5732	20	IGD	IGD	IGD	6,15	0,00	6,15	50-100
5733	20	IGD	IGD	6,96	13,48	6,96	20,44	50-100
5734	20	IGD	IGD	3,98	9,52	3,98	13,49	50-100
5735	40	IGD	IGD	1,45	19,69	1,45	21,14	50-100
5736	60	IGD	IGD	IGD	IGD	0	0	50-100
5737	80	IGD	IGD	IGD	IGD	0	0	50-100
5787	20	IGD	IGD	IGD	IGD	0	0	50-100
5788	20	IGD	IGD	IGD	IGD	0	0	50-100

Koncentracije Mn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom

Uzorak	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)	Suma (3 korak) (mg/kg)	Suma (4 koraka) (mg/kg)
5728	20	2496,38	1330,91	95,02	863,07	3922,31	4785,38
5729	20	2536,57	1204,01	81,85	752,23	3822,43	4574,66
5730	20	2047,83	1317,43	83,86	760,65	3449,12	4209,77
5731	20	2838,96	1599,13	110,76	1056,97	4548,85	5605,82
5732	20	2513,81	1389,9	166,77	2105,65	4070,48	6176,13
5733	20	2773,6	1526,01	91,4	1170,58	4391,01	5561,59
5734	20	2287,6	938,11	67,39	780,44	3293,1	4073,54
5735	40	2319,74	1256,24	42,87	744	3618,85	4362,85
5736	60	1808,17	1317,07	72,17	795,86	3197,41	3993,27
5737	80	1760,45	1239,74	66,11	803,54	3066,3	3869,84
5787	20	1968,74	613,05	88,18	786,98	2669,97	3456,95
5788	20	2143,16	2237,32	155,94	1113,92	4536,42	5650,34

Koncentracije Co (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom

Uzorak	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)	Suma (3 korak) (mg/kg)	Suma (4 koraka) (mg/kg)
5728	20	IGD	IGD	IGD	118,72	0,00	118,72
5729	20	IGD	IGD	IGD	115,46	0,00	115,46
5730	20	IGD	IGD	IGD	109,69	0,00	109,69
5731	20	IGD	IGD	IGD	96,93	0,00	96,93
5732	20	IGD	IGD	IGD	93,05	0,00	93,05
5733	20	IGD	IGD	IGD	71,27	0,00	71,27
5734	20	IGD	IGD	IGD	58,52	0,00	58,52
5735	40	IGD	IGD	IGD	52,53	0,00	52,53
5736	60	IGD	IGD	IGD	0,96	0,00	0,96
5737	80	IGD	IGD	IGD	0,17	0,00	0,17
5787	20	IGD	IGD	IGD	0,02	0,00	0,02
5788	20	IGD	IGD	IGD	0,76	0,00	0,76

Usporedba koncentracije Cd (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Uzorak	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)	Suma (3 korak) (mg/kg)	Suma (4 koraka) (mg/kg)	MDK (mg/kg)
5728	20	IGD	IGD	0,42	IGD	0,42	0,42	0,5-1,0
5729	20	IGD	IGD	0,42	IGD	0,42	0,42	0,5-1,0
5730	20	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD	0,5-1,0
5731	20	IGD	IGD	5,71	IGD	5,71	5,71	0,5-1,0
5732	20	IGD	IGD	6,97	IGD	6,97	6,97	0,5-1,0
5733	20	IGD	IGD	6,82	IGD	6,82	6,82	0,5-1,0
5734	20	IGD	IGD	6,68	IGD	6,68	6,68	0,5-1,0
5735	40	IGD	IGD	6,04	IGD	6,04	6,04	0,5-1,0
5736	60	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD	0,5-1,0
5737	80	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD	0,5-1,0
5787	20	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD	0,5-1,0
5788	20	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD	0,5-1,0

Usporedba koncentracije Cr (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Uzorak	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)	Suma (3 korak) (mg/kg)	Suma (4 koraka) (mg/kg)	MDK (mg/kg)
5728	20	IGD	IGD	21,67	31,66	21,67	53,32	40-80
5729	20	IGD	IGD	53,48	37,51	53,48	90,99	40-80
5730	20	IGD	IGD	17,44	23,19	17,44	40,64	40-80
5731	20	IGD	IGD	44,54	33,25	44,54	77,79	40-80
5732	20	IGD	IGD	61,00	67,53	61,00	128,53	40-80
5733	20	IGD	IGD	62,35	40,67	62,35	103,03	40-80
5734	20	IGD	IGD	18,79	17,33	18,79	36,13	40-80
5735	40	IGD	IGD	87,95	45,01	87,95	132,96	40-80
5736	60	IGD	6,37	20,08	7,05	20,72	27,78	40-80
5737	80	2,61	7,82	9,77	6,02	10,81	16,84	40-80
5787	20	6,31	10,68	16,31	10,19	18,01	28,20	40-80
5788	20	3,92	6,05	7,90	7,67	8,89	16,56	40-80

Usporedba koncentracije Ni (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Uzorak	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR (mg/kg)	RES (mg/kg)	Suma (3 korak) (mg/kg)	Suma (4 koraka) (mg/kg)	MDK (mg/kg)
5728	20	16,12	1,57	21,85	44,25	39,54	83,79	30-50
5729	20	110,83	34,20	72,28	220,35	217,30	437,65	30-50
5730	20	13,14	0,71	19,92	45,58	33,76	79,34	30-50
5731	20	71,40	25,30	66,37	134,79	163,08	297,87	30-50
5732	20	50,47	23,55	31,11	113,69	105,13	218,82	30-50
5733	20	128,12	55,58	78,22	133,61	261,91	395,52	30-50
5734	20	13,01	0,00	21,14	45,09	34,15	79,25	30-50
5735	40	169,43	26,96	85,77	248,05	282,16	530,21	30-50
5736	60	35,76	28,36	11,45	22,73	75,57	98,29	30-50
5737	80	11,13	6,12	6,99	12,84	24,24	37,08	30-50
5787	20	31,50	21,47	9,97	39,82	62,94	102,75	30-50
5788	20	3,94	3,38	4,51	13,02	11,83	24,85	30-50